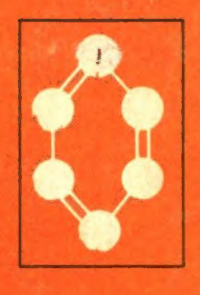
ХИМИЯ



Справочные материалы

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ Э				
		I	II	III	IV	V
I	1	1 H ВОДОРОД 1,00797				
II	2	3 Li ЛИТИЙ 6,939	4 Be БЕРИЛЛИЙ 9.0122	5 B БОР 10.811	6 C УГЛЕРОД 12.01115	7 N АЗОТ 14.0067
III	3	11 Na НАТРИЙ 22,9898	12 Mg МАГНИЙ 24,312	13 Al АЛЮМИНИЙ 26.9815	14 Si КРЕМНИЙ 28.086	15 P ФОСФОР 30.9738
IV	4	19 K КАЛИЙ 39,102	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,08	Sc 21 СКАНДИЙ 44,956	Ti 22 ТИТАН 47,90	V 23 ВАНАДИЙ 50,942
	5	Cu 29 МЕДЬ 63,546	Zn 30 ЦИНК 65,37	31 Ga ГАЛЛИЙ 69.72	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72.59	33 As МЫШЬЯК 74.9216
V	6	37 Rb РУБИДИЙ 85,47	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,62	Y 39 ИТТРИЙ 88,905	Zr 40 ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb 41 НИОБИЙ 92,906
	7	Ag 47 СЕРЕБРО 107,868	Cd 48 КАДМИЙ 112,40	49 In ИНДИЙ 114.82	50 Sn ОЛОВО 118,69	51 Sb СУРЬМА 121,75
VI	8	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,905	56 Ba БАРИЙ 137,34	La* 57 ЛАНТАН 138,81	Hf 72 ГАФНИЙ 178,49	Ta 73 ТАНТАЛ 180,948
	9	Au 79 ЗОЛОТО 196,967	Hg 80 РТУТЬ 200,59	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,37	82 Pb СВИНЕЦ 207,19	83 Bi ВИСМУТ 208,980
VII	10	87 Fr ФРАНЦИЙ [223]	88 Ra РАДИЙ [226]	Ac** 89 АКТИНИЙ [227]	Ku 104 КУРЧАТОВИЙ [260]	Ns 105 НИЛЬСБОРИЙ [261]
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ				RH_4	RH_3	H_2R

* ЛАНТАНОИДЫ	Ce 58 ЦЕРИЙ 140,12	Pr 59 ПРАЗЕОДИМ 140,907	Nd 60 НЕОДИМ 144,24	Pm 61 ПРОМЕТИЙ [145]	Sm 62 САМАРИЙ 150,35	Eu 63 ЕВРОПИЙ 151,96	Gd ГАДО
** АКТИНОИДЫ	Th 90 ТОРИЙ 232,038	Pa 91 ПРОТАКТИНИЙ [231]	U 92 УРАН 238,03	Np 93 НЕПТУНИЙ [237]	Pu 94 ПЛУТОНИЙ [242]	Am 95 АМЕРИЦИЙ [243]	C КЮР

ЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ЭЛЕМЕНТОВ						
	VI	VII	VIII			
		(H)				2 He ГЕЛИЙ 4,0026
7	8 O КИСЛОРОД 15.9994	9 F ФТОР 18.9984				10 Ne НЕОН 20,183
P 8	16 S СЕРА 32.064	17 Cl ХЛОР 35.453				18 Ar АРГОН 39,948
3 2	Cr 24 ХРОМ 51,996	Mn 25 МАРГАНЕЦ 54,938	Fe 26 ЖЕЛЕЗО 55,847	Co 27 КОБАЛЬТ 58,9332	Ni 28 НИКЕЛЬ 58,71	
s 6	34 Se СЕЛЕН 78.96	35 Br БРОМ 79.904				36 Kr КРИПТОН 83,80
1 6	Mo 42 МОЛИБДЕН 95,94	Tc 43 ТЕХНЕЦИИ [99]	Ru 44 РУТЕНИЙ 101.07	Rh 45 РОДИЙ 102,905	Pd 46 ПАЛЛАДИЙ 106,4	
b 5	52 Te ТЕЛЛУР 127.60	53 I ИОД 126.9044				54 Xe КСЕНОН 131.30
3 8	W 74 ВОЛЬФРАМ 183,85	Re 75 РЕНИИ 186,2	Os 76 ОСМИЙ 190,2	Ir 77 ИРИДИЙ 192,2	Pt 78 ПЛАТИНА 195,09	
i 0	84 Po ПОЛОНИЙ [210]	85 At АСТАТ 210				86 Rn РАДОН [222]
5 и 1]						
	RO_3	R_2O_7	RO_4			
	HR					

Gd 64 ДОЛИНИЙ 157,25	Tb 65 ТЕРБИЙ 158,924	Dy 66 ДИСПРОЗИЙ 162,50	Ho 67 ГОЛЬМИЙ 164,930	Er 68 ЭРБИЙ 167,26	Tm 69 ТУЛИЙ 168,934	Yb 70 ИТТЕРБИЙ 173,04	Lu 71 ЛЮТЕЦИЙ 174,97
Cm 96 ОРИЙ [247]	Bk 97 БЕРКЛИЙ [247]	Cf 98 КАЛИФОРНИЙ [249]	Es 99 ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	Fm 100 ФЕРМИЙ [253]	Md 101 МЕНДЕЛЕВИЙ [256]	No 102 НОБЕЛИЙ [255]	Lr 103 ЛОУРЕНСИЙ [257]

ХИМИЯ

Справочные материалы

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ УЧАЩИХСЯ

Рекомендовано
Главным управлением школ
Министерства просвещения СССР

Под редакцией Ю. Д. Третьякова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»
1984

ББК 24
Х46

Ю. Д. Третьяков, В. И. Дайнеко, И. В. Казимирчик, Я. А. Кеслер, Н. Н. Олейников

Рецензенты: старший научный сотрудник Института органической химии АН СССР, профессор, доктор химических наук Веденяпин А. А., инспектор-методист МП РСФСР Заказнова С. А., старший научный сотрудник лаборатории обучения химии НИИ СиМО АПН СССР. кандидат педагогических наук Минченков Е. Е., директор школы № 7, учитель химии Самгина В. Ф.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие по химии призвано помочь учащимся общеобразовательных средних школ в повторении, закреплении и углублении химических знаний, полученных в VIII—X классах. Составленное в соответствии со школьной программой, пособие по форме изложения материала и по структуре не повторяет учебники, но опирается на полученные учащимися знания с целью обобщающего и систематического повторения основных сведений по общей, неорганической, органической химии и химическим производствам.

Пособие можно использовать по-разному, читая его подряд или выбирая в соответствии с подробным оглавлением конкретные разделы или темы. Основные химические понятия, обобщения и законы, на которые следует обратить особое внимание, в тексте выделены.

Представленные в пособии рисунки и таблицы при ознакомлении с ними позволяют лучше понять смысл написанного.

Поскольку настоящее пособие конспективно излагает основные разделы современной химии, то в нем невозможно было дать детальное изложение отдельных тем. Читатели, заинтересованные в более глубоком ознакомлении с теми или иными разделами, могут обратиться к приведенной в конце книги литературе, которую они найдут в библиотеке.

Авторы разделов: «Общая химия» — Ю. Д. Третьяков и Н. Н. Олейников, «Неорганическая химия» — Я. А. Кеслер, «Органическая химия» — В. И. Дайнеко, «Химические производства» — И. В. Казимирчик.

Химия: Справ. материалы. Учеб. пособие для учащихся / Ю. Д. Третьяков, В. И. Дайнеко, И. В. Казимирчик и др.; Под ред. Ю. Д. Третьякова. — М.: Просвещение, 1984.—239 с., ил.
Х46

Книга содержит основные сведения по общей, неорганической, органической химии и химическому производству, которые необходимы для систематизации и закрепления знаний школьного курса химии.

Х $\frac{4306011400-395}{103(03)-84}$ инф. письмо—83, доп. № 1.

ББК 24
54

ОБЩАЯ ХИМИЯ





4 ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

Важнейшим разделом современного естествознания является химия — наука о веществах и превращениях их друг в друга.

Химия имеет огромное значение в жизни общества. Без использования достижений химии были бы невозможны такие завоевания человечества, как освоение космического пространства и использование атомной энергии в мирных целях. В Программе Коммунистической партии Советского Союза записано: «Одна из крупнейших задач — всемерное развитие **химической** промышленности, полное использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможность роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления».

Химия играет большую роль в решении наиболее актуальных и перспективных проблем современного общества. К их числу относятся:

1) увеличение роста эффективности искусственных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственной продукции и проблема синтеза продуктов питания из несельскохозяйственного сырья;

2) освоение огромнейших океанических источников сырья;

3) разработка и создание новых источников энергии;

4) выяснение механизма важнейших биохимических процессов и их реализация в искусственных условиях;

5) синтез новых веществ и композиций, необходимых для решения технических задач будущего;

6) охрана окружающей среды.

Итак, одним из основных объектов химии являются вещества, из которых состоят все окружающие нас предметы. *Веществом* называется все то, что имеет массу и объем. Капли дождя, иней на ветках, туман над рекой состоят из одного вещества — воды. В настоящее время известно более пяти миллионов веществ, и этот список чуть ли не ежедневно пополняется. Все вещества изучаются и получают свое название, поскольку, несмотря на наличие сходных, каждое вещество имеет свои индивидуальные свойства.

Изучая свойства веществ, химия не ограничивается только внешними качествами (прочность, цвет вещества, его устойчивость при нагревании и т. д.) или количественными (масса, температура плавления и кипения, плотность, значение разрушающей нагрузки и т. д.) наблюдениями. Химия также не ограничивается теми внутренними изменениями, которые происходят с веществами в результате *физических явлений* — явлений, не связанных с превращениями одних веществ в другие. Примером физических явлений служит переход вещества из одного агрегатного состояния в другое (превращение жидкой воды в пар при нагревании или в лед при охлаждении).

Главная задача химии — выявление и описание таких свойств веществ, благодаря которым становятся возможными превращения одних веществ в другие в результате *химических явлений*, или *химических реакций*.

Возможность протекания последних возникает благодаря особой *форме движения материи*, которая в классификации Ф. Энгельса занимает промежуточное положение среди пяти основных форм



движения материи, перечисляемых ниже в порядке увеличения сложности: механическое перемещение тел в пространстве, физические изменения, химические изменения, органические изменения и социальные процессы.

Чтобы иметь правильное представление о различных формах движения и способности к их взаимопревращениям, следует знать, что при возникновении более сложных или высших форм движения из более простых низшие формы не исчезают и высшие формы не возникают вместо них (например, многие химические изменения происходят под действием теплоты, а биологические изменения являются результатом ряда связанных химических изменений). Новая, более сложная форма движения материи существует как высшее единство прежних форм, включая их в себя, но обладает своими, только ей присущими особенностями, которых нет у породивших ее простых форм. В обратном процессе превращения высших форм в низшие последние не рождаются вновь, а лишь снимается высшее единство, которое обусловливало качественные особенности сложных форм движения.

Возникновение особой формы движения материи — химических превращений — связано с взаимодействием *атомов*, приводящих к образованию *молекул*. Движение последних лежит в основе физических процессов.

Атом (греч. *неделимый*) — наименьшая частица элемента, являющаяся носителем определенных химических свойств.

Химический элемент — составная часть вещества, построенная из одинаковых атомов.

С учетом современных представлений о *строении атома* (с. 14) химический элемент — составная часть вещества, построенная из атомов с одинаковыми зарядом ядра и электронными оболочками.

В настоящее время известно 105 химических элементов. Каждый химический элемент обозначается особым знаком (символом), представляющим собой первую букву или же первую и одну из последующих букв латинского названия элемента.

С понятием химического элемента тесно связано понятие *простого вещества*, т. е. вещества, состоящего из атомов одного и того же вида. В природе лишь некоторые вещества существуют в виде совокупности индивидуальных атомов одного вида (благородные газы). К простым веществам относятся также вещества, состоящие из молекул, возникающих при взаимодействии атомов одного и того же химического элемента (галогены F_2, Cl_2, Br_2, I_2, кислород O_2, азот N_2).

При взаимодействии атомов одного химического элемента с атомами другого образуются молекулы *химического соединения (сложного вещества)* — вещества, состоящего из атомов разных видов.

Наряду с химическими соединениями существуют смеси, которые, как и химические соединения, состоят из атомов разных видов. Существенное отличие химического соединения от смеси заключается в том, что взаимодействие различных атомов приводит в случае образования химического соединения к образованию молекул одного вида. Напротив, смеси состоят из молекул разного вида.

Итак, молекула — наименьшая частица простого вещества или химического соединения (сложного вещества), являющаяся носителем определенных химических свойств.

Химические свойства веществ существенно зависят от присут-



ствующих в них примесей. Поэтому для абсолютно чистых веществ — простых тел и химических соединений — вводится понятие *химического индивида,* состоящего только из атомов или молекул определенного вида. Очевидно, что получение абсолютно чистых веществ практически невозможно, хотя в настоящее время существуют методы, позволяющие снизить содержание примесей до нескольких атомов на 10^6—10^7 атомов основного элемента.

Наличие химической азбуки — знаков (символов) химических элементов — позволило ввести для всех химических индивидов химические формулы, отражающие их состав. Химическая формула простого вещества обозначается химическим знаком элемента с индексом, указывающим число атомов в молекуле (химические формулы галогенов F_2, Cl_2, Br_2, I_2, фосфора белого — P_4). Единичный индекс в химической формуле не указывается (благородные газы He, Ne, Ar, Kr).

Химическая формула сложного вещества отражает, помимо его элементного состава, количественные соотношения между числом атомов различных элементов в молекуле (например, вода H_2O, оксид фосфора (V) P_2O_5, сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ и т. д.). Для твердых веществ, не имеющих молекулярного строения в химических формулах, учитывается простейшее сочетание их атомов (например, NaCl).

Наличие химических формул для всех химических веществ позволяет изображать *химические реакции* посредством *химических уравнений.* В таблице 1 приведены основные типы химических реакций.

Таблица 1. **Типы химических реакций**

Реакция[1]	Общая схема	Примеры уравнений реакций
Соединение	$A + B = AB$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ $CaO + CO_2 = CaCO_3$ $C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br$
Разложение	$AB = A + B$	$2H_2O = 2H_2 + O_2$ $CaCO_3 = CaO + CO_2$ $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$
Замещение	$AB + C = AC + B$	$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$ $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$
Обмен (обменное разложение)	$AB + CD = AD + CB$	$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$ $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$

Основными, наиболее характерными *признаками химической реакции* являются следующие внешние изменения реакционной смеси: 1) выделение газа; 2) образование осадка; 3) изменение окраски; 4) выделение или поглощение теплоты.

Наиболее общим признаком химической реакции является изменение количества исходного вещества (или продукта реакции) по сравнению с количествами соответствующих веществ в момент образования реакционной смеси.

[1] Об окислительно-восстановительных реакциях см. с. 54.



АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ В ХИМИИ И ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Период с 1200 по 1700 г. в истории химии принято называть алхимическим. Движущей силой алхимии в течение пяти веков являлся бесплодный поиск некоего философского камня, превращающего благородные металлы в золото. Однако, несмотря на всю абсурдность основной идеи, алхимия накопила богатейший арсенал определенных знаний и практических приемов, позволяющих осуществлять многообразные химические превращения. В начале XVIII в. накопленные знания приобретают практическую важность, что связано с началом интенсивного развития металлургии и с необходимостью объяснить сопутствующие процессы горения, окисления и восстановления. Перенесение интересов в актуальную практическую сферу человеческой деятельности позволило ставить и решать задачи, приведшие к открытию основных законов химии, и способствовало становлению химии как науки.

Исключительное значение для развития химии имела научная теория горения, созданная М. В. Ломоносовым в результате опытов по прокаливанию металлов в запаянных стеклянных сосудах (ретортах). Русский ученый установил, что если сосуд, содержащий металл, взвесить до и после прокаливания, не вскрывая его, то масса остается без изменений. При нагревании же металла во вскрытой реторте масса увеличивается за счет его соединения с воздухом, проникающим в сосуд. Эти наблюдения позволили сделать вывод, который в настоящее время формулируется следующим образом:

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Это положение, получившее название *закона сохранения массы*, является следствием всеобщего естественного *закона сохранения материи и движения*, сформулированного М. В. Ломоносовым как всеобщий естественный закон: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присоединится к другому: так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения»[1]. При этом под материей М. В. Ломоносов фактически понимал вещество, а под мерой его количества — массу.

Следующим шагом в развитии химии явилось установление положения о *постоянстве состава веществ:*

Каждое химически чистое соединение независимо от способа его получения имеет вполне определенный состав (Ж. Пруст, 1801 г.). Например, оксид углерода (IV) можно получить по любой из указанных ниже реакций:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2$$
$$CaCO_3 = CO_2 + CaO$$

В химически чистом образце этого оксида всегда содержится 27,29% C и 72,71% O. Отклонение от указанного состава свиде-

---

[1] Ломоносов М. В. Труды по физике и химии. М., 1951, т. II, с. 183.



тельствует о присутствии примесей. Утверждение, обратное положению о постоянстве состава веществ: каждому определенному составу отвечает только одно химическое соединение, неверно. Действительно, диметиловый эфир и этиловый спирт имеют одинаковый химический состав — C_2H_6O, но отличаются друг от друга структурой молекул, т. е. порядком соединения в них атомов (изомеры).

Установление закона сохранения массы и положения о постоянстве состава позволило приписать атомам химических элементов строго определенную массу. Значения масс атомов, выраженные в обычно используемых единицах массы (*абсолютная атомная масса* $m_а$), очень малы, поэтому применять их в повседневной практике крайне неудобно. Например, масса атома углерода равна:

$$m_а(C) = 2{,}0 \cdot 10^{-23} г = 2{,}0 \cdot 10^{-26} кг$$

В связи с этим была введена особая единица — *атомная единица массы (а. е. м.)*:

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1}{12} m_а(C) = 1{,}667 \cdot 10^{-24} г = 1{,}667 \cdot 10^{-27} кг$$

Тогда значение атомной массы любого элемента может быть выражено в а. е. м.

Одновременно в химии пользуются относительными атомными массами. *Относительной атомной массой* элемента называется отношение массы атома к (1/12) массе атома углерода. Обозначается относительная атомная масса элемента символом A_r, где r — начальная буква слова relative — относительный. Важно, что в отличие от величины $m_а$ величина A_r безразмерна. Связь между величинами $m_а$ и A_r дается соотношением:

$$m_а = A_r \cdot 1 \text{ а. е. м.}$$

По аналогии для однозначной характеристики молекул вводится понятие абсолютной $m_М$ и относительной M_r молекулярной массы.

Относительной молекулярной массой вещества называется отношение массы молекулы вещества к 1/12 массы атома углерода.

Значение *абсолютной молекулярной массы* определяется соотношением:

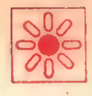
$$m_М = M_r \cdot 1 \text{ а. е. м.}$$

Кроме рассмотренных величин ($m_а$, A_r, $m_М$ и M_r) в химии применяют особую величину — *количество вещества* ν, которое определяется числом структурных частиц (атомов, молекул или других частиц) этого вещества и выражается в молях (моль).

Моль равен количеству вещества, содержащего столько же структурных частиц данного вещества, сколько атомов содержится в углероде массой 12 г.

Физико-химический смысл понятия «моль» может быть уточнен после введения представлений об *изотопах* (с. 15).

Для удобства расчетов, проводимых на основании химических реакций и учитывающих количества исходных реагентов и продуктов взаимодействия в молях, вводится молярная масса вещества.



Молярная масса М вещества представляет собой отношение его массы к количеству вещества:

$$M = \frac{m}{\nu},$$

где m — масса в граммах, ν — количество вещества в молях, M — молярная масса в г/моль — постоянная величина для каждого данного вещества.

Значение молярной массы численно совпадает с относительной молекулярной массой вещества или относительной атомной массой элемента.

Определение, данное молю, опирается на число структурных частиц, содержащихся в 12 г углерода. Было установлено, что указанная масса углерода содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов этого элемента. Следовательно, любой химический индивид количеством 1 моль содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ структурных частиц (атомов или молекул).

Число $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ было определено в начале XIX в. итальянским ученым А. Авогадро и носит название *постоянной Авогадро.* Оценка величины N_A стала возможной после установления *закона Авогадро* (1811 г.).

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро следует, что два газа одинаковых объемов при одинаковых условиях, хотя и содержат одинаковое число молекул, имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше массы другого, во сколько раз относительная молекулярная масса первого больше, чем относительная молекулярная масса второго, т. е. плотности газов относятся как их относительные молекулярные массы:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{(M_r)_1}{(M_r)_2} = D_i,$$

где ρ — плотность газа (г/л), M_r — относительная молекулярная масса, D_i — *относительная плотность одного газа по другому,* i — индекс, указывающий формулу газа, по отношению к которому проведено определение. Например, D_{H_2} — относительная плотность газа по водороду, $D_{возд}$ — относительная плотность газа по воздуху (в этом случае говорят о средней относительной молекулярной массе смеси газов — воздуха; она равна 29).

С помощью значения относительной плотности газа D_i была определена относительная молекулярная масса и уточнен состав молекул многих веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Независимая оценка значения молярной массы M может быть проведена на основании обобщенного *уравнения Клапейрона — Менделеева:*

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

где p — давление газа в замкнутой системе, V — объем системы, m — масса газа, R — молярная газовая постоянная, равная $8{,}31 \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$, T — абсолютная температура.

Итак, почти через полвека представления М. В. Ломоносова о молекулах (корпускулах) как о наименьших частицах простых и



сложных веществ вновь возрождаются в трудах А. Авогадро. Однако в начале XIX в. эти воззрения не получили должного признания: даже крупные химики того времени Д. Дальтон и И. Берцелиус отрицали возможность существования молекул, состоящих из нескольких одинаковых атомов. Прошло еще полвека, прежде чем на I Международном съезде химиков, состоявшемся в Карлсруэ (Германия) в сентябре 1860 г., были окончательно приняты основные химические представления (понятия об атомах и молекулах), зародившиеся в виде философского учения в Древней Греции (Левкипп, Демокрит, Эпикур), впервые развитые в виде научной концепции М. В. Ломоносовым, подтвержденные опытами Ж. Пруста, Д. Дальтона, Ж. Гей-Люссака и окончательно сформулированные в трудах А. Авогадро и его ученика С. Канниццаро.

Таким образом, основные положения *атомно-молекулярного учения* можно сформулировать следующим образом:

1. Все вещества состоят из молекул.
2. При физических явлениях молекулы сохраняются, при химических разрушаются.
3. Молекулы веществ состоят из атомов; при химических реакциях атомы в отличие от молекул сохраняются.
4. Атомы каждого вида (элемента) одинаковы между собой, но отличаются от атомов любого другого вида (элемента).
5. Химические реакции заключаются в образовании новых веществ из тех же самых атомов, из которых состоят первоначальные вещества.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

К середине XIX в.— периода завершения второго химико-аналитического этапа развития химии — было открыто уже более 60 элементов, у большинства которых были изучены физические и химические свойства (некоторые из элементов к этому времени не были выделены еще в чистом виде).

Открытие новых элементов и изучение свойств элементов и их соединений, с одной стороны, позволили накопить большой фактический материал, а с другой — выявили необходимость его систематизации. Первыми попытками систематизации элементов следует, по-видимому, считать установление их общих групповых свойств. Так, наиболее резко выраженный осно́вный характер был обнаружен у соединений элементов, названных щелочными металлами, а способность к проявлению кислотных свойств — у соединений галогенов. Кроме того, для многих элементов были получены количественные характеристики, определяющие их свойства. Среди них наибольший интерес представляли относительная атомная масса элементов и их валентность, т. е. способность к образованию различных форм соединений.

Ни одна из попыток классифицировать химические элементы не



выявила основной закономерности в их расположении и, следовательно, не могла привести к созданию естественной системы, охватывающей все химические элементы и отражающей природу их сходства и различия. Решение этой задачи оказалось доступно лишь нашему соотечественнику Д. И. Менделееву.

Д. И. Менделеев исходил из убеждения, что в основу классификации должна быть положена фундаментальная количественная характеристика элементов — атомная масса, от которой «должны находиться в зависимости все остальные свойства». Но найти эту зависимость было крайне трудно по двум причинам: 1) далеко не все химические элементы были известны к началу работы Д. И. Менделеева; 2) атомные массы некоторых элементов были установлены неточно, и их формальное сопоставление приводило к недоразумениям.

В отличие от всех своих предшественников русский ученый сопоставил между собой несходные элементы, расположив все известные элементы в порядке возрастания атомных масс. Ниже приведены первые 14 элементов этой последовательности:

Li — Be — B — C — N — O — F — Na — Mg — Al — Si — P — S — Cl — ···

При переходе от лития Li к фтору F происходит закономерное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических с одновременным увеличением валентности. Переход от фтора F к следующему по значению атомной массы элементу натрию Na сопровождается скачкообразным изменением свойств и валентности, причем натрий во многом повторяет свойства лития, будучи типичным одновалентным металлом, хотя и более активным. Следующий за натрием магний Mg во многом сходен с бериллием Be (оба двухвалентны, проявляют металлические свойства, но химическая активность обоих выражена слабее, чем у пары Li — Na). Алюминий Al, следующий за магнием, напоминает бор B (валентность равна 3). Как близкие родственники похожи кремний Si и углерод C, фосфор P и азот N, сера S и кислород O, хлор Cl и фтор F. При переходе к следующему за хлором в последовательности увеличения атомной массы элементу калию K опять происходит скачок в изменении валентности и химических свойств. Калий, подобно литию и натрию, открывает ряд элементов (третий по счету), представители которого показывают глубокую аналогию с элементами первых двух рядов.

Итак, в естественном ряду элементов (т. е. элементов, расположенных в порядке возрастания атомной массы) их химические свойства изменяются не монотонно, а периодически. Закономерное изменение свойств элементов в пределах одного отрезка естественного ряда (Li — F) повторяются и у других (Na — Cl, K — Br). Иначе говоря, сходные в химическом отношении элементы встречаются в естественном ряду через правильные интервалы и, следовательно, повторяются периодически. Эта замечательная закономерность, обнаруженная Д. И. Менделеевым и названная им *законом периодичности*, была сформулирована следующим образом:

Свойства простых тел, а также форма и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов[1] элементов.

---

[1] Менделеев Д. И. Периодический закон. М., 1958, с. 4.



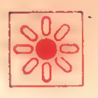
Открытый закон периодичности Д. И. Менделеев использовал для создания периодической системы элементов. «Днем рождения» системы Д. И. Менделеева обычно считают 18 февраля 1869 г., когда был составлен первый вариант таблицы. В этой таблице 63 известных Д. И. Менделееву элемента были расположены в порядке возрастания атомных масс. Это расположение отражало также периодичность изменения свойств элементов. В таблице были оставлены пустые места для четырех еще не открытых элементов с атомными массами 45, 68, 70 и 180. Существование их было предсказано Д. И. Менделеевым.

Закон периодичности и периодическая система элементов сыграли важную конструктивную роль при проверке и уточнении свойств многих элементов. Однако настоящий триумф периодической системы Д. И. Менделеева был связан с открытием предсказанных им элементов. В 1875 г. французский химик П. Лекок де Буабодран, исследуя цинковые руды методами спектрального анализа, обнаружил следы неизвестного элемента. Открытие этого элемента, названного галлием, быть может, прошло бы незаметным, если бы некоторое время спустя автор не получил письмо от русского ученого, в котором утверждалось, что плотность нового элемента должна быть равна не 4,7 г/см^3, как сообщал П. Лекок де Буабодран, а 5,9—6,0 г/см^3. Повторные измерения плотности очищенного от примеси галлия дали значение 5,904 г/см^3.

Предсказывая свойства неизвестных элементов, Д. И. Менделеев использовал вытекавшее из периодического закона правило звездности, в соответствии с которым свойства любого химического элемента (например, Mg) находятся в закономерной связи со свойствами соседних элементов, расположенных по горизонтали (Na, Al), вертикали (Be, Ca) и диагонали (Li, Sc и K, B) 1.

Спустя несколько лет шведский ученый Л. Нильсон открыл предсказанный Д. И. Менделеевым экабор, назвав его скандием. Наконец, в 1886 г. немецкий химик К. Винклер открыл новый элемент — германий, свойства которого полностью совпали со свойствами, указанными Д. И. Менделеевым для экасилиция. После этого периодический закон получил всемирное признание, а периодическая система стала неотъемлемой частью любого учебника по химии.

В настоящее время существует несколько вариантов графического построения периодической системы. Рассмотрим один из них — короткопериодный (см. первый форзац). Эта таблица состоит из 10 горизонтальных рядов и 8 вертикальных столбцов, называемых *группами*. В первом горизонтальном ряду только два элемента — водород H и гелий He. Второй и третий ряды образуют *периоды* по 8 элементов, причем каждый из периодов начинается щелочным металлом и кончается инертным элементом. Четвертый ряд также начинается щелочным металлом (калий), но в отличие от предыдущих рядов он не заканчивается инертным элементом. В пятом ряду продолжается последовательное изменение свойств, начавшееся в четвертом ряду, так что эти два ряда образуют один так называемый *большой период из 18 элементов*. Как и предыдущие два, этот период начинается щелочным металлом K и кончается инертным элементом криптоном Kr. Один большой период составляют и последующие два ряда — шестой и седьмой (от рубидия Rb до ксенона Xe).



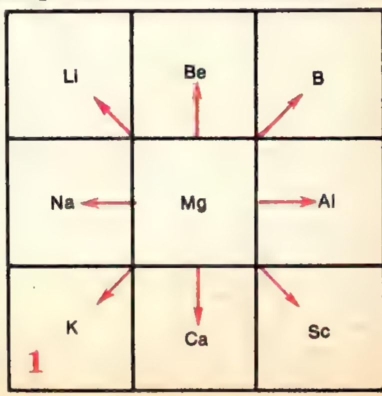
В восьмом ряду дополнительное осложнение связано с тем, что после лантана La идут 14 элементов, чрезвычайно сходные с ним по свойствам, названные *лантаноидами*. В приведенной таблице они размещены в виде отдельного ряда. Таким образом, восьмой и девятый ряды образуют *большой период, содержащий 32 элемента* (от цезия Cs до радона Rn). Наконец, десятый ряд элементов составляет незавершенный VII период. Он содержит лишь 21 элемент, из которых 14, очень сходные по свойствам с актинием Ac, выделены в самостоятельный ряд *актиноидов*. Как мы теперь знаем, такая структура таблицы является отражением фундаментальных свойств химических элементов, связанных с особенностями строения их атомов.

В вертикальных столбцах таблицы — *группах* располагаются элементы, обладающие одинаковой валентностью в высших солеобразующих оксидах (она указана римской цифрой). Каждая группа разделена на две *подгруппы*, одна из которых (*главная*) включает элементы малых периодов и четных рядов больших периодов, а другая (*побочная*) образована элементами нечетных рядов больших периодов. Различия между главными и побочными подгруппами ярко проявляются в крайних группах таблицы (исключая VIII). Так, главная подгруппа I группы включает очень активные щелочные металлы, энергично разлагающие воду, тогда как побочная подгруппа состоит из меди Cu, серебра Ag и золота Au, малоактивных в химическом отношении. В VII группе главную подгруппу составляют активные неметаллы: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At, тогда как у элементов побочной подгруппы — марганца Mn, технеция Tc и рения Re — преобладают металлические свойства. VIII группа элементов, занимающая особое положение, состоит из девяти элементов, разделенных на три триады очень сходных друг с другом элементов, и подгруппы инертных элементов.

У элементов главных подгрупп при увеличении атомной массы наблюдается усиление металлических свойств и ослабление неметаллических.

Согласно формулировке закона Д. И. Менделеева периодичность изменения свойств касается не только химических элементов, но и образуемых ими простых и сложных веществ. Периодичность изменения обнаружена для молярных объемов, температур плавления и кипения, для магнитных и электрических свойств, для теплот образования, теплоемкости и многих других физико-химических свойств, характеризующих простые и сложные вещества.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело огромное значение не только для химии, но и для всего естествознания в целом. Открытие Д. И. Менделеева обогатило человеческое знание одной из фундаментальных закономерностей природы. Оценивая значение открытия Д. И. Менделеева, Ф. Энгельс писал: «Менделеев, применив... закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, кото-





рый смело можно поставить рядом с открытием Леверье, вычислившего орбиту еще не известной планеты — Нептуна»[1].

Периодический закон и периодическая система элементов оказали огромное влияние на развитие науки и техники: они послужили теоретическим фундаментом направленного поиска и открытия за истекшее столетие 44 новых элементов из 105 известных в настоящее время. Кроме того, закон Д. И. Менделеева послужил толчком к исследованиям строения атома, которые изменили наши представления о законах микромира и привели к практическому воплощению идеи использования ядерной энергии.

Однако к моменту открытия периодического закона только лишь стали утверждаться представления о молекулах и атомах. Причем атом считался не только наименьшей, но и элементарной (т. е. неделимой) частицей. Прямым доказательством сложности строения атома было открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, названное радиоактивностью. В 1896 г. французский физик А. Беккерель обнаружил, что материалы, содержащие уран, засвечивают в темноте фотопластинку, ионизируют газы, вызывают свечение флюоресцирующих веществ. В дальнейшем выснилось, что этой способностью обладает не только уран. Титанические усилия, связанные с переработкой огромных масс урановой смоляной руды, позволили П. Кюри и М. Склодовской открыть два новых радиоактивных элемента: полоний и радий. Последовавшее за этим установление природы α-, β- и γ- лучей, образующихся при радиоактивном распаде (Э. Резерфорд, 1899—1903 гг.), обнаружение ядер атомов диаметром 10^{-6} нм, занимающих незначительную долю объема атома (диаметр 10^{-1} нм) (Э. Резерфорд, 1909—1911 гг.), определение заряда электрона (Р. Милликен, 1909—1914 гг.) и доказательство дискретности его энергии в атоме (Дж. Франк, Г. Герц, 1912 г.), установление заряда ядра, равного номеру элемента (Г. Мозли, 1913 г.), и, наконец, открытие протона (Э. Резерфорд, 1920 г.) и нейтрона (Дж. Чедвик, 1932 г.) позволили предложить следующую *модель строения атома:*

1. В центре атома находится положительно заряженное *ядро*, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома (радиус атома водорода 0,046 нм, радиус протона — ядра атома водорода $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ нм).

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна 1/1836 а.е.м.).

3. Ядра атомов состоят из *протонов* и *нейтронов* (общее название — *нуклоны*). Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, а сумма чисел протонов и нейтронов соответствует его массовому числу.

4. Вокруг ядра по *замкнутым орбитам* вращаются *электроны*. Их число равно положительному заряду ядра.

В таблице 2 приведены свойства элементарных частиц, образующих атомы.

Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. Нуклиды достаточно характеризовать любыми двумя числами из трех фундаментальных параметров: A — массовое число, Z — заряд ядра,

---

[1] Маркс К. и Энгельс Ф. Соч., т. 20, с. 389.



равный числу протонов, и N — число нейтронов в ядре, тогда как третье определяется соотношениями:

$$Z = A - N, \quad N = A - Z, \quad A = Z + N$$

Таблица 2. **Свойства элементарных частиц, образующих атомы**

Частица	Заряд		Масса	
	Кл	условн. ед.	г	а.е.м.
Электрон	$-1{,}6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9{,}1 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	$1{,}6 \cdot 10^{-19}$	$+1$	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	1,007825
Нейтрон	0	0	$1{,}67 \cdot 10^{-24}$	1,008665

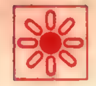
Нуклиды с одинаковым Z, но различными A и N называются *изотопами*, нуклиды с одинаковым A и различными Z и N — *изобарами*, а нуклиды с одинаковыми N и различными Z и A — *изотонами* (табл. 3).

Таблица 3. **Примеры изотопов, изобаров и изотонов среди природных нуклидов**

Изотопы				Изобары				Изотоны			
Нуклиды	Z	A	N	Нуклиды	Z	A	N	Нуклиды	Z	A	N
$^{20}_{10}Ne$	10	20	10	$^{40}_{18}Ar$	18	40	22	$^{14}_{6}C$	6	14	8
$^{21}_{10}Ne$	10	21	11	$^{40}_{19}K$	19	40	21	$^{15}_{7}N$	7	15	8
$^{22}_{10}Ne$	10	22	12	$^{40}_{20}Ca$	20	40	20	$^{16}_{8}O$	8	16	8
$^{234}_{92}U$	92	234	142	$^{234}_{90}Th$	90	234	144	$^{228}_{88}Ra$	88	228	140
$^{235}_{92}U$	92	235	143	$^{234}_{91}Pa$	91	234	143	$^{230}_{90}Th$	90	230	140
$^{238}_{92}U$	92	238	146	$^{234}_{92}U$	92	234	142	$^{231}_{91}Pa$	91	231	140

Существование изотопов позволяет уточнить смысл важного понятия — моль. Очевидно, что *моль* — количество вещества, содержащее определенное число структурных единиц,— представляет собой величину, постоянную только для веществ, характеризующихся фиксированным *изотопным составом* (чаще всего в химии рассматривают вещества, состоящие из *природной смеси изотопов*).

Атомные массы элементов в периодической таблице, например, являются средним значением из массовых чисел природных смесей изотопов. Поэтому они не могут, как предлагал Д. И. Менделеев, служить главной характеристикой атома, а следовательно, и элемента. Такой характеристикой, как мы теперь знаем, является заряд ядра. Он определяет число электронов в нейтральном атоме, которые распределяются вполне определенным образом вокруг ядра. Характер же распределения электронов определяет химические свойства атомов. Указанные соображения позволили дать новое определение химического элемента и уточнить формулировку периодического закона:



Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Свойства элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома элемента.

Ввиду отсутствия представлений о точном характере сил, действующих в атомном ядре, для предсказания его свойств используют две модели ядра — капельную и оболочечную. Капельная модель ядра, описывающая взаимодействие нуклонов в ядре по аналогии со взаимодействием молекул в капле жидкости, наилучшим образом предсказывает поведение возбужденных ядер. Оболочечная модель ядра рассматривает поведение ядер, находящихся в основном (невозбужденном) состоянии. В оболочечной модели предполагается, что существуют две системы нуклонных энергетических уровней: одна для нейтронов, другая для протонов, каждая из которых заполняется нуклонами независимо друг от друга. Ядра, имеющие только полностью заполненные нуклонные оболочки, должны обладать повышенной устойчивостью (так же как и атомы, имеющие только полностью заполненные электронные оболочки, с. 22). Такими наиболее устойчивыми по сравнению с соседними ядрами являются ядра со значениями N и Z, равными 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 и 152. Эти числа называются *магическими*. Распространенность таких ядер в природе наиболее велика. Другим примером повышенной стабильности ядер, характеризующихся магическими числами, являются значительно большие периоды полураспада радиоактивных ядер с $N = 126$ по сравнению с $N = 128$.

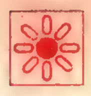
Дважды магическими называются ядра, у которых значения N и Z одновременно принадлежат к магическим. Дважды магические ядра ($^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{40}_{20}Ca$, $^{208}_{82}Pb$) обладают особой устойчивостью; они являются наиболее распространенными в природе изотопами этих элементов.

Оболочечная модель также предсказывает существование повышенной устойчивости у ядер, состоящих из четного числа протонов и четного числа нейтронов. Меньшей стабильности следует ожидать у ядер с одним четным значением (Z или N) и, наконец, минимальной устойчивости у ядер, характеризующихся нечетными значениями N и Z.

273 стабильных изотопа, встречающиеся в природе, распределяются в соответствии с правилом четности и нечетности числа протонов и нейтронов следующим образом:

Z	N	Число изотопов
четное	четное	166
четное	нечетное	47
нечетное	четное	55
нечетное	нечетное	5

Открытое А. Беккерелем явление радиоактивности было первым примером *ядерных реакций* — превращений ядер одного элемента в ядра другого элемента. Сейчас известно очень много ядерных реакций; все они относятся к физическим явлениям и поэтому рассматриваются в курсе физики.



Перейдем к рассмотрению закономерностей поведения электронов в атоме. Согласно современным представлениям, периодичность изменения свойств элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра (порядкового номера элемента), обусловлена периодичностью изменения в строении электронной оболочки атомов. Поэтому изучение строения этих оболочек — одна из важнейших задач химии. В модели, предложенной Э. Резерфордом, электроны рассматривались как частицы, движущиеся по плоским орбитам вокруг ядра. В дальнейшем было доказано, что такая картина не отвечает действительности. Оказалось, что движение электронов, как и других элементарных частиц, не может быть отражено законами классической механики. Самой характерной особенностью электронов является двойственность их поведения, заключающаяся в способности проявлять одновременно как свойства частиц, так и свойства волн: подобно частице, электроны обладают определенной массой и зарядом; движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например характеризуется способностью к дифракции. В отличие от обычных тел для электрона нельзя одновременно определить его координаты в атоме и скорость. Электрон может находиться в любой части околоядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова.

Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называется *орбиталью.*

В современной модели атома состояние в нем электрона определяется четырьмя параметрами — *квантовыми числами.*

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и степень его удаления от ядра; оно принимает любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n = 1, 2, 3, \ldots, \infty$). Исторически энергетическим уровням атомов были приписаны обозначения *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*. Эти обозначения используются и в настоящее время параллельно с указанием значений главного квантового числа *n*. Так, *K*-оболочкой называют энергетический уровень, для которого $n = 1$, *L*-оболочкой — энергетический уровень с $n = 2$ и т. д.

Побочное (орбитальное или азимутальное) квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$ ($l = 0, 1, \cdots, n-1$). Каждому значению *l* соответствует орбиталь особой формы. При $l = 0$ атомная орбиталь независимо от значения главного квантового числа имеет сферическую форму (*s*-орбиталь). Значению $l = 1$ соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели (*p*-орбиталь). Еще более сложную форму имеют орбитали, отвечающие высоким значениям *l*, равным 2, 3 и 4 (*d*-, *f*-, *g*-орбитали).

Магнитное квантовое число m определяет положение атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Магнитное квантовое число изменяется не произвольным образом, а скачком и связано с орбитальным квантовым числом, изменяясь от $+l$ до $-l$, включая 0. Следовательно, каждому значению *l* соответствует $2l+1$ значений магнитного квантового числа.

Спиновое квантовое число s может принимать лишь два возможных значения: $+{}^1/_2$ и $-{}^1/_2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.



Схема распределения электронов по квантовым уровням представлена в таблице 4.

Таблица 4. Распределение электронов по квантовым уровням

Оболочка	Энергетический уровень n	Энергетический подуровень l	Орбиталь m	Суммарное число орбиталей n^2	Предельное число электронов на энергетических подуровнях	Предельное число электронов на энергетических уровнях $2n^2$
K	1	$0s$	0	1	2	2
L	2	$0s$ $1p$	0 $+1, 0, -1$	1 3 } 4	2 6 }	8
M	3	$0s$ $1p$ $2d$	0 $+1, 0, -1$ $+2, +1, 0, -1, -2$	1 3 5 } 9	2 6 10 }	18
N	4	$0s$ $1p$ $2d$ $3f$	0 $+1, 0, -1$ $+2, +1, 0, -1, -2$ $+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	1 3 5 7 } 16	2 6 10 14 }	32

Подобно любой системе, атомы стремятся к минимуму энергии. Это достигается при определенном состоянии электронов, т. е. при определенном распределении электронов по орбиталям, которое можно оценить на основе следующих закономерностей:

1. *Принцип Паули:* в атоме не может быть электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

2. *Правило Хунда:* электроны располагаются на одинаковых орбиталях таким образом, чтобы суммарный спин был максимален.

3. *Правило Клечковского:* порядок заполнения энергетических состояний определяется стремлением атома к минимальному значению суммы главного и побочного квантовых чисел, причем в пределах фиксированного значения $n + l$ в первую очередь заполняются состояния, отвечающие минимальным значениям n.

Пример. Рассмотрим применение правила Клечковского для определения распределения электронов по орбиталям для калия ($Z = 19$) и скандия ($Z = 21$).

1) Предшествующий калию элемент аргон ($Z = 18$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

При распределении электронов по орбиталям в атоме K в соответствии с правилом Клечковского предпочтение отдается орбитали $4s$ (сумма квантовых чисел $n + l$ равна $4 + 0 = 4$) по сравнению с орбиталью $3d$ (сумма квантовых чисел $n + l$ равна $3 + 2 = 5$), как орбитали, имеющей минимальное значение $n + l$.

Следовательно, для атома K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

2) Предшествующий скандию элемент кальций ($Z = 20$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Из орбиталей $3d$ ($n + l$ равно $3 + 2 = 5$) и $4p$ ($n + l$ равно $4 + 1 = 5$) при распределении электронов в атоме Sc по орбиталям предпочтение следует отдать орбитали $3d$, как орбитали, имеющей ми-



нимальное значение $n = 3$ при одинаковых суммах квантовых чисел $n + l$, равных 5.

Скандий характеризуется следующим распределением электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

В таблице 5 представлены электронные конфигурации атомов первых двадцати элементов периодической системы Д. И. Менделеева.

Таблица 5. Электронные конфигурации атомов первых двадцати элементов периодической системы Д. И. Менделеева

Порядковый номер элемента	Слой	*K*	*L*		*M*			*N*	
	n	1	2		3			4	
	l	0	0	1	0	1	2	0	1
	подуровень	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*
	число электронов на данном подуровне								
1	H	1							
2	He	2							
3	Li	2	1						
4	Be	2	2						
5	B	2	2	1					
6	C	2	2	2					
7	N	2	2	3					
8	O	2	2	4					
9	F	2	2	5					
10	Ne	2	2	6					
11	Na	2	2	6	1				
12	Mg	2	2	6	2				
13	Al	2	2	6	2	1			
14	Si	2	2	6	2	2			
15	P	2	2	6	2	3			
16	S	2	2	6	2	4			
17	Cl	2	2	6	2	5			
18	Ar	2	2	6	2	6			
19	K	2	2	6	2	6		1	
20	Ca	2	2	6	2	6		2	

Данные о строении ядра (с. 14) и о распределении электронов в атомах (табл. 5) позволяют рассмотреть периодическую систему Д. И. Менделеева с фундаментальных физических позиций.

Из данных о строении ядра следует, что однозначным признаком химического элемента является заряд ядра Z, определяемый числом протонов в ядре и равный порядковому номеру элемента в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева. Относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической таблице, представляют собой усредненные значения из относительных атомных масс изотопов, составляющих естественную, природную смесь.



Общее число электронов в электронейтральных атомах равно числу протонов в ядре, т. е. порядковому номеру элемента Z. Число энергетических уровней, на которых располагаются электроны в атоме, определяется номером периода. Чем больше номер периода, тем больше энергетических уровней, на которых располагаются электроны, и тем больше внешние энергетические уровни удалены от ядра.

Число элементов в периоде определяется формулами:

для нечетных периодов:

$$L_n = \frac{(n+1)^2}{2},$$

для четных периодов:

$$L_n = \frac{(n+2)^2}{2},$$

где L_n — число элементов в периоде, n — номер периода.

Приведенные формулы позволяют легко определить, что в первом периоде должно содержаться 2 элемента, во втором и третьем — по 8, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32, в незавершенном седьмом периоде также должно быть 32 элемента. Итак, число элементов в периодах совпадает с максимальным числом электронов на энергетических уровнях 2—8—18—32 (табл. 4).

Число *главных подгрупп* также определяется максимальным числом электронов на энергетическом уровне — 8. Число *переходных элементов* в четвертом (от $_{21}$Sc до $_{30}$Zn), пятом (от $_{39}$Y до $_{48}$Cd) и шестом ($_{57}$La и от $_{72}$Hf до $_{80}$Hg) периодах равно 10 и определяется разностью между максимальными числами электронов на M и L энергетических уровнях: $18 - 8 = 10$, т. е. равно максимальному числу электронов на d-подуровне (табл. 4).

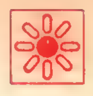
Поскольку в периодической системе Д. И. Менделеева одна из *побочных подгрупп* содержит сразу три переходных элемента (для каждого из больших периодов), близких по химическим свойствам:

IV период	Fe — Co — Ni
V период	Ru — Rh — Pd
VI период	Os — Ir — Pt,

то число побочных подгрупп, так же как и главных, равно 8.

По аналогии с переходными элементами число лантаноидов и актиноидов, вынесенных внизу периодической системы в виде самостоятельных рядов, должно быть равно разности между максимальными числами электронов на N и M энергетических уровнях: $32 - 18 = 14$, т. е. равно максимальному числу электронов на f-подуровне (табл. 4).

Таким образом, строгая периодичность расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева полностью объясняется последовательным характером заполнения энергетических уровней. Закономерности изменения электронной структуры элементов, впервые предсказанные Н. Бором, еще более укрепили позиции периодического закона. Поводом для этого послужило предсказание свойств 72-го элемента на основании его электронной структуры. В то время этот элемент не был открыт и химики искали его среди



минералов, содержащих редкоземельные элементы, исходя из неправильной предпосылки, что к лантаноидам следует отнести пятнадцать элементов. Однако закономерности изменения электронной структуры элементов свидетельствовали о том, что лантаноидов может быть только четырнадцать, а элемент с $Z = 72$ является аналогом циркония. Этот элемент — гафний — к торжеству теории Бора и периодического закона был обнаружен в циркониевых рудах.

Следующим важнейшим выводом, который следует из анализа данных, приведенных в таблице 5, является вывод о периодическом изменении характера заполнения электронами внешних энергетических уровней, что и вызывает периодические изменения химических свойств элементов и их соединений.

Так, второй период состоит из следующих восьми элементов:

$${}_3Li — 1s^2 2s^1 \quad {}_4Be — 1s^2 2s^2 \quad {}_5B — 1s^2 2s^2 2p^1 \quad {}_6C — 1s^2 2s^2 2p^2$$

$${}_7N — 1s^2 2s^2 2p^3 \quad {}_8O — 1s^2 2s^2 2p^4 \quad {}_9F — 1s^2 2s^2 2p^5 \quad {}_{10}Ne — 1s^2 2s^2 2p^6$$

При переходе от лития к неону заряд ядра постепенно увеличивается (от $Z = 3$ до $Z = 10$), что вызывает увеличение сил притяжения электронов к ядру. В результате радиусы атомов уменьшаются:

элемент	Li	Be	B	C	N	O	F
радиус атома, нм	0,156	0,111	0,083	0,065	0,055	0,047	0,042

Поэтому способность атомов отдавать электроны (типично металлические свойства), ярко выраженная у атомов лития, постепенно ослабевает при переходе от лития к фтору. Последний является уже типичным неметаллом, т. е. элементом, способным присоединять электроны.

Начиная со следующего элемента — натрия ($Z = 11$) — электронные структуры элементов повторяются. Поэтому внешние электронные орбитали могут быть представлены в общем виде:
для лития и натрия — ns^1 (n — номер периода)
для бериллия и магния — ns^2
для бора и алюминия — $ns^2 np^1$
для углерода и кремния — $ns^2 np^2$ и т. д.

В четвертом периоде появляются переходные элементы, которые принадлежат побочным подгруппам.

Элементы, принадлежащие одной и той же подгруппе, имеют идентичный характер расположения электронов на внешних электронных уровнях, а принадлежащие разным подгруппам одной и той же группы — сходный. Например, галогены (главная подгруппа VII группы) имеют идентичную электронную конфигурацию $ns^2 np^5$, а элементы побочной подгруппы — $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^5 ns^2$.

Сходство указанных элементов заключается в наличии у атомов как главной, так и побочной подгруппы семи валентных электронов, но их расположение по подуровням существенно различается.

Таким образом, наиболее важным выводом, следующим из сопоставления данных, приведенных в таблице 5, с периодической системой Д. И. Менделеева, является вывод о строгой периодичности изменения электронных конфигураций атомов элементов в их естественном ряду, что отвечает периодичности изменения их свойств.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Лишь немногие химические элементы (благородные газы) в природных условиях находятся в состоянии одноатомного газа. Свободные атомы остальных элементов образуют более сложные системы — молекулы, имеющие более стабильные электронные конфигурации. Это явление носит название образования *химической связи.*

Современная теория химической связи дает удовлетворительные ответы на следующие основные вопросы: 1) Почему и каким образом из свободных атомов образуются молекулы? 2) Почему атомы соединяются друг с другом в определенных соотношениях? 3) Каковы эти соотношения для различных химических элементов? 4) Какова геометрическая форма молекул и как она связана с электронной структурой составляющих ее атомов?

Итак, среди свободных атомов различных химических элементов наиболее стабильной электронной конфигурацией обладают атомы гелия ($1s^2$) и атомы остальных благородных газов (ns^2np^6). Можно ожидать, что атомы других химических элементов стремятся приобрести электронную конфигурацию ближайшего благородного газа как отвечающую минимуму энергии и, следовательно, наиболее стабильную. Например, это становится возможным при образовании электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих соединяющимся атомам и взаимодополняющих их электронные орбитали до устойчивой конфигурации типа $1s^2$ или ns^2np^6. Так образуются, например, все двухатомные молекулы простых веществ (на схеме точками изображают электроны наружных слоев):

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: = :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Связь атомов посредством электронных пар называется *ковалентной связью.*

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Например, на одной из стадий реакции между молекулами хлора и водорода происходит взаимодействие их атомов с образованием ковалентной связи:

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: = H\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

В этом случае образовавшаяся электронная пара испытывает более сильное притяжение со стороны атома хлора. При образовании же молекулы Cl_2 электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам хлора. Разновидность ковалентной связи, образованной одинаковыми атомами, называется *неполярной,* а образованной двумя разными атомами — *полярной* или *поляризованной.*

Полярность молекулы количественно оценивается дипольным моментом μ, который является произведением длины диполя, т. е. расстояния между центрами тяжести электрических зарядов, на значение этих зарядов. В таблице 6 представлены дипольные моменты некоторых двухатомных молекул. Наблюдаемые изменения дипольных моментов обусловлены увеличением сродства к электрону у атомов галогенов при переходе от иода к фтору.

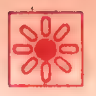


Таблица 6. Дипольные моменты молекул галогеноводородов, Кл·м

HF	HCl	HBr	HI
$6{,}4\cdot10^{-30}$	$3{,}5\cdot10^{-30}$	$2{,}6\cdot10^{-30}$	$1{,}3\cdot10^{-30}$

Молекулы, состоящие из трех и более атомов, различаются полярностью связи и полярностью молекулы. Например, в молекуле оксида углерода (IV) каждая из связей полярна ($\mu = 9\cdot10^{-30}$ Кл·м), а молекула в целом неполярна ($\mu = 0$), так как связи C = O расположены на одной прямой и компенсируют дипольные моменты друг друга 2 (*а*). Наличие дипольного момента в молекуле воды ($\mu = 6{,}1\cdot10^{-30}$ Кл·м) означает, что она нелинейна, т. е. связи О—Н расположены под углом, не равным 180° 2 (*б*).

Значение дипольного момента связи дает ценную информацию о поведении молекул. Как правило, чем больше дипольный момент, (т. е. степень ионности связи), тем выше реакционная способность молекул. Для оценки степени ионности связи используют такую характеристику, как *электроотрицательность* (ЭО). Электроотрицательность — это свойство атомов оттягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами.

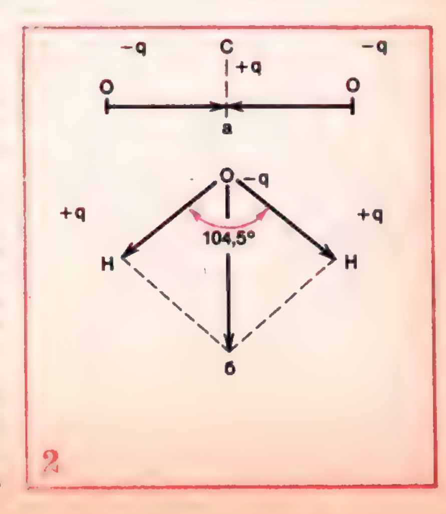
В таблице 7 приведены значения ЭО для всех элементов периодической системы элементов. Как видно из данных таблицы 7, наибольшей способностью притягивать электроны обладает фтор (ЭО = 4,0), а наименьшей — цезий и франций (ЭО = 0,7). Важно подчеркнуть, что у элементов, расположенных в порядке возрастания порядкового номера, значение ЭО изменяется периодически (табл. 7).

Степень полярности связи может быть определена разностью ЭО составляющих молекулу элементов: чем больше разность ЭО, тем более полярна связь (табл. 8).

Следовательно, в ряду молекул, образованных фтором с другими элементами второго периода (F_2, OF_2, NF_3, BF_3, BeF_2, LiF), полярность связи возрастает, т. е. происходит постепенный переход от ковалентной связи (F_2) к *ионной* (LiF).

Ионной называется химическая связь между ионами — заряженными частицами, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов. Вещества, образованные из ионов, называются ионными соединениями.

Из приведенного в таблице 8 примера следует, что ионную связь можно рассматривать как частный случай ковалентной связи.



2

Таблица 7

Периоды	Электроотрицательность элементов по подгруппам																
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			Iв	IIв	IIIв	IVв	Vв	VIв	VIIв
1	H 2,1																
2	Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,4	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La—Lu 1,1—1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np—No 1,3										

Таблица 8

Разность ЭО	Степень ионности связи, %	Разность ЭО	Степень ионности связи, %
0	0	2,0	63
0,5	6	2,5	79
1,0	22	3,0	89
1,5	44		

Ионная связь образуется только между атомами таких элементов, которые значительно отличаются по своей электроотрицательности (разность ЭО $\geqslant$ 2,0).

Рассмотрим механизм образования ионной связи. При взаимодействии атомов натрия ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) с атомами хлора ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) происходит переход электрона с $3s$-орбитали атома натрия на $3p$-орбиталь атома хлора. При этом атом натрия превращается в положительно заряженную частицу — ион со стабильной конфигурацией ближайшего благородного газа — неона ($1s^2 2s^2 2p^6$). Атом же хлора принимает этот электрон на $3p$-орбиталь, превращаясь в отрицательно заряженный ион с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, характерной для аргона. Образовавшиеся в результате перехода электронов противоположно заряженные ионы натрия и хлора прочно удерживаются силами электростатического притяжения.

Этот процесс обозначают схемой:

$$\mathrm{Na}\bullet + \bullet\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{\mathrm{Cl}}}\!: \;\longrightarrow\; [\mathrm{Na}]^{+}[\,:\overset{\bullet\bullet}{\underset{\bullet\bullet}{\mathrm{Cl}}}\!:\,]^{-}$$

Процесс образования ионной связи можно представить как совокупность трех элементарных стадий:

1. Потеря атомами натрия электрона, занимающего $3s$-орбиталь ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$).

2. Присоединение атомом хлора ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) электрона, размещающегося на орбитали $3p$.

3. Электростатическое притяжение образующихся ионов натрия и хлора.

Энергия, необходимая для удаления электрона от свободного атома натрия, называется *энергией ионизации* ($\mathcal{J}$).

Например, для атома натрия:

$$\underset{\text{газ}}{\mathrm{Na}} \rightarrow \underset{\text{газ}}{\mathrm{Na}^{+}} + \bar{e} \quad \mathcal{J} = -490 \text{ кДж/моль}$$

Энергия, выделяемая в результате присоединения атомом электрона, называется его *сродством к электрону (E)*. Например, для атома хлора:

$$\underset{\text{газ}}{\mathrm{Cl}} + \bar{e} \rightarrow \underset{\text{газ}}{\mathrm{Cl}^{-}} \quad E = +362 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, на образование ионной пары Na^+ и Cl^- следует затратить энергию, равную 128 кДж/моль ($\mathcal{J}_{Na} + E_{Cl}$). Самопроизвольное образование соединения Na^+Cl^- объясняется тем, что эта затрата энергии компенсируется энергией электростатического притяжения ионов Na^+ и Cl^-.

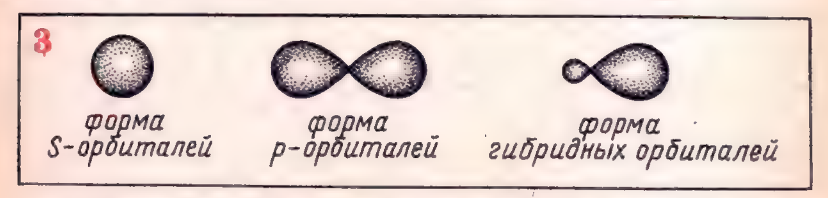


Межионное расстояние, определяемое равновесием сил притяжения и отталкивания в кристаллах, рассматривают как сумму радиусов аниона и катиона. Размер ионного радиуса связан с положением элемента в периодической системе элементов. В пределах главных подгрупп ионный радиус возрастает при переходе сверху вниз. У изоэлектронных ионов, т. е. ионов с одинаковой электронной конфигурацией, радиус уменьшается с увеличением заряда ядра, все больше сжимающего электронную орбиталь (для ионов K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+} ионный радиус равен 0,133, 0,104 и 0,083 нм соответственно).

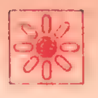
Помимо рассмотренного механизма образования ковалентной связи, согласно которому общая электронная пара возникает при взаимодействии двух электронов, существует также особый *донорно-акцепторный механизм*. Он заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары донора (поставщика электронов) в общее пользование донора и акцептора. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония (точками обозначены электроны наружного уровня атома азота):

$$\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \ast\cdot\\ \mathrm{H}\ast\ \mathrm{N}\ :\\ \cdot\ast\\ \mathrm{H}\end{array} + \mathrm{H}^+ \longrightarrow \left[\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \ast\cdot\\ \mathrm{H}\ast\ \mathrm{N}\ :\ \mathrm{H}\\ \cdot\ast\\ \mathrm{H}\end{array}\right]^+$$

В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что связи H—N, образованные по различным механизмам, никаких различий в свойствах (например, в энергии связи, дипольном моменте связей и т. д.) не имеют, т. е. независимо от механизма образования возникающие ковалентные связи равноценны. Указанное явление обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали 2*s*- и 2*p*-электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме орбитали. Поскольку форма этих новых орбиталей есть нечто среднее между формами *s*- и *p*-орбиталей, то эти новые орбитали принято называть *гибридными*, а процесс их возникновения — гибридизацией атомных орбиталей (3).



Существуют различные способы гибридизации в зависимости от характера взаимодействующих орбиталей. Так, при образовании молекулы аммиака одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали превращаются в четыре одинаковые гибридные орбитали. Это *sp^3-гибридизация.* При этом в молекуле аммиака в образовании связи участвуют три орбитали из четырех равноценных гибридных орбиталей, которые

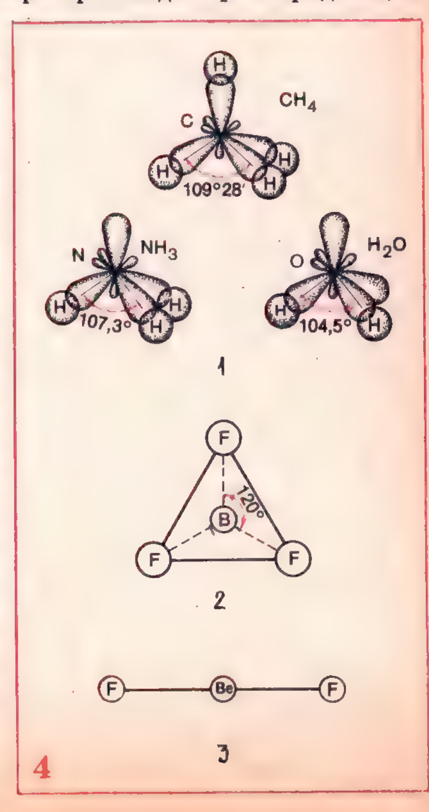


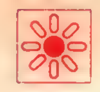
перекрываются с s-орбиталями атомов водорода, а в ионе аммония в образовании связи участвуют все четыре орбитали.

Наличие в молекуле аммиака или в ионе аммония, а также в молекулах метана и воды четырех равноценных гибридных орбиталей (sp^3-гибридизация) предопределяет их равномерное расположение в пространстве по направлениям от центра молекулы к вершинам описанного тетраэдра независимо от соотношения между участвующими в образовании связи незанятыми орбиталями. Из-за слабого отталкивания, существующего между орбиталями, участвующими в образовании связи, и незанятыми орбиталями, валентный угол изменяется от 109°28′ в молекуле метана (все четыре гибридные орбитали участвуют в образовании связи) до 107°18′ в молекуле аммиака (одна орбиталь из четырех не занята) и до 104°30′ в молекуле воды (не заняты две орбитали из четырех) 4 (*1*).

Другие возможные типы гибридизации характерны для молекул фторида бериллия и фторида бора. Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет конфигурацию $1s^2 2s^1 2p^1$. При взаимодействии этого атома с атомами фтора одна $2s$- и одна $2p$-орбиталь превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (sp-гибридизация), направленные под углом 180° друг к другу. Поэтому молекула BeF_2 является линейной 4 (*2*). При взаимодействии атома бора в возбужденном состоянии ($1s^2 2s^1 2p^2$) с атомами фтора происходит sp^2-гибридизация. При этом образуются три равноценные орбитали, которые в результате взаимного отталкивания располагаются под углом 120°, и молекула BeF_2 имеет плоское строение 4 (*3*).

Помимо рассмотренных типов связи, особо выделяют *металлическую связь*, которая проявляется при взаимодействии атомов элементов, имеющих избыток свободных валентных орбиталей по отношению к числу валентных электронов. При сближении таких атомов, например в результате конденсации пара, электроны приобретают способность свободно перемещаться между ядрами в пространстве именно благодаря относительно высокой «концентрации» свободных орбиталей. В результате этого в решетке металлов возникают свободные электроны (электронный газ), которые непрерывно перемещаются между положительными ионами, электростатически их притягивают и обеспечивают стабильность решетки металлов. Таков механизм образования металлической связи у непереходных металлов.





У переходных металлов механизм ее образования несколько усложняется: часть валентных электронов оказывается локализованной, осуществляя направленные ковалентные связи между соседними атомами. Поскольку ковалентная связь более прочная, чем металлическая, у переходных металлов температуры плавления и кипения выше, чем у щелочных и щелочноземельных металлов, а также у переходных металлов с электронными оболочками, близкими к завершению. Это наглядно иллюстрируется на примере температур плавления и кипения металлов шестого периода (табл. 9).

Таблица 9. **Температура плавления и кипения металлов VI периода**

Металл	Температура, °С		Металл	Температура, °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
Cs	29	670	Re	3180	5640
Ba	710	1634	Os	3000	5000
La	920	3450	Ir	2450	4500
Hf	2220	5690	Pt	1773	3800
Ta	3000	5300	Au	1063	2850
W	3380	5370	Hg	−39	357

Образование рассмотренных выше типов химической связи (ионной, ковалентной и металлической) сопровождается перестройкой электронных оболочек взаимодействующих атомов. Кроме этих связей, существуют молекулярная и водородная связи, при образовании которых перестройка электронных оболочек не происходит.

Молекулярная связь действует между молекулами газообразных и жидких тел. Так как межмолекулярная связь в большинстве случаев слабее обычной химической связи, молекулярные кристаллы плавятся при низких температурах и имеют высокую летучесть. Температуры плавления и кипения повышаются по мере перехода к более тяжелым элементам (табл. 10).

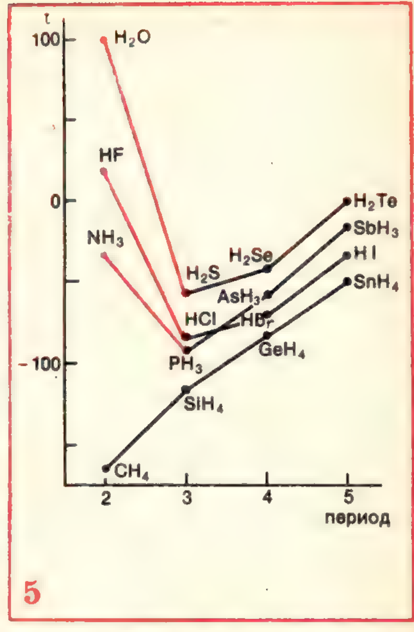
Таблица 10. **Температура плавления и кипения галогенов и благородных газов**

Галогены	Температура, °С		Благородные газы	Температура, °С	
	плавления	кипения		плавления	кипения
F_2	−220	−188	He	−272	−269
Cl_2	−101	−34	Ne	−248,6	−246,3
Br_2	−7	59	Ar	−189	−185,8
I_2	114	186	Kr	−157,1	−153
			Xe	−111	−108,5

Аналогичный эффект повышения температуры плавления молекулярных кристаллов и температуры кипения молекулярных жидкостей наблюдается по мере увеличения числа атомов, составляющих молекулы. Например, в ряду метан CH_4 — этан C_2H_6 — про-

пан C_3H_8 — бутан C_4H_{10} температуры кипения повышаются. Наблюдаемые явления принято связывать с тем, что усложнение электронной структуры атомов облегчает их поляризуемость и увеличивает интенсивность межмолекулярного взаимодействия.

Однако анализ температур кипения водородных соединений элементов IV—VI групп указывает на аномальное поведение аммиака NH_3, воды H_2O и фтороводорода HF (5), что обусловлено действием более эффективных межмолекулярных сил, которые носят название *водородной связи.*



5

Единственный электрон атома водорода обусловливает возможность образования им только одной ковалентной связи. Однако если эта связь сильно полярна, например, в соединениях водорода с наиболее электроотрицательными элементами (F, O, N), то атом водорода приобретает некоторый положительный заряд. Это позволяет электронам другого атома приблизиться к протону и образовать водородную связь. В соединениях же водорода с элементами, характеризующимися значением ЭО, близкой ЭО водорода, водородная связь не образуется. Например, аномалия температуры кипения метана CH_4 по отношению к температурам кипения других водородных соединений элементов IV группы отсутствует (5).

Итак, образование водородной связи обусловлено спецификой водорода как элемента, состоящего из протона и электрона. Чем больше электрон оттянут в сторону атома O_A, связанного ковалентно, тем сильнее протон притягивает электроны другого атома O_B, образуя с ним дополнительную связь:

$$\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{O_B}\underbrace{\cdots\cdots\cdots}_{0{,}16\ нм}\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{O_A}$$
$$\quad\ \ \overset{+}{H}\qquad\qquad\qquad\qquad \overset{+}{H}$$

Знаками δ+ и δ− обозначены заряды, возникающие на соединяющихся атомах из-за смещения электронных пар.

При взаимодействии молекул воды друг с другом положительный конец диполя O_A — H настолько сильно притягивает свободную электронную пару атома O_B, что она становится общей для атома O_B и протона, принадлежащего диполю $H^{\delta+} — O_A^{\delta-}$. Следовательно, водородная связь имеет слабоковалентный характер. Это подтверждается и тем, что расстояние между ядром атома O_B и протоном, при-



надлежащим диполю $H^{\delta+} - O_A^{\delta-}$, значительно меньше суммы орбитальных радиусов свободных атомов водорода и кислорода ($r_O + r_H = 0{,}26$ нм). Водородная связь по своей природе занимает промежуточное положение между другими видами связи и ковалентной связью. Она является довольно прочной и требует для разрыва от 40 до 120 кДж/моль.

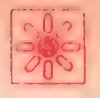
Жидкое состояние вещества характеризуется достаточно сильным межмолекулярным взаимодействием, распространяющимся, однако, внутри небольших агрегатов, которые в свою очередь сохраняют заметную подвижность относительно друг друга. «Мгновенное» охлаждение жидкости приводит к заметному изменению ее свойств: высокая подвижность агрегатов молекул друг относительно друга исчезает и вещество приобретает твердость. Вместе с тем такое охлаждение жидкости обеспечивает переход многих веществ в метастабильное, *аморфное* состояние, которое характеризуется беспорядочной ориентацией в пространстве отдельных агрегатов молекул. Вещества, находящиеся в аморфном состоянии, стремятся к *упорядочению*, т. е. к образованию *пространственных структур*, в которых расположение атомов (молекул) соответствует периодическому повторению «узора» в трех измерениях. Такие твердые тела называются *кристаллами*, а расположение атомов в них — *кристаллической структурой* (или *кристаллической решеткой*).

В зависимости от природы частиц, образующих кристаллические структуры (решетки), различают три их вида: 1) ионные решетки (состоящие из ионов); 2) молекулярные решетки (состоящие из молекул); 3) атомные решетки (состоящие из атомов).

Примером ионной кристаллической решетки являются кристаллы поваренной соли, возникающие при конденсации молекул NaCl, в свою очередь образованных в результате взаимодействия ионов Na^+ и Cl^-. Если в качестве элементарного фрагмента кристаллической решетки выбрать какую-либо простейшую геометрическую фигуру, то кристаллическую структуру NaCl можно изобразить в виде куба, вершины которого (узлы кристаллической решетки) заняты ионами Na^+ и Cl^-. При этом перемещение по кристаллической решетке в одном из трех направлений, совпадающем с ребрами куба, фиксирует регулярное расположение ионов Na^+ и Cl^-, т. е. чередование положительных и отрицательных зарядов. Сильное взаимное притяжение разноименных ионов обеспечивает высокую прочность ионных кристаллов и объясняет их сравнительно высокие температуры плавления и кипения (табл. 11).

Таблица 11. **Температура плавления некоторых галогенидов щелочных металлов**

Вещество	Температура плавления, °C	Вещество	Температура плавления, °C	Вещество	Температура плавления, °C	Вещество	Температура плавления, °C
NaF	1040	KF	857	RbF	760	CsF	682
NaCl	801	KCl	770	RbCl	715	CsCl	640
NaBr	750	KBr	730	RbBr	682	CsBr	730
NaI	680	KI	652	RbI	640	CsI	620



Данные таблицы 11 являются также хорошей иллюстрацией периодичности изменения свойств соединений элементов: в вертикальных рядах у соединений с фиксированным катионом (или в горизонтальных с фиксированным анионом) наблюдается закономерное понижение температур плавления.

Примером вещества с атомной решеткой является алмаз. Его кристаллическая решетка состоит из атомов углерода, каждый из которых связан ковалентными связями с четырьмя соседними атомами, размещающимися вокруг него в вершинах правильной трехгранной пирамиды — тетраэдра. Поскольку ковалентная связь образуется в результате перекрывания орбиталей соединяющихся атомов, которые имеют вполне определенную форму и ориентацию в пространстве, то ковалентная связь является строго направленной (в отличие от ионной связи). Этим, а также высокой прочностью ковалентной связи объясняется тот факт, что кристаллы, образованные атомами, имеют высокую твердость и совершенно непластичны, так как любая деформация вызывает разрушение ковалентной связи (например, у алмаза). Учитывая, что любые изменения, связанные с разрушением ковалентной связи в кристаллах (плавление, испарение), совершаются с большой затратой энергии, можно ожидать, что у таких кристаллов температуры плавления и кипения высоки, а летучесть очень мала (например, у алмаза температура плавления составляет 3500 °С, а температура кипения — 4200 °С).

Межмолекулярное взаимодействие в молекулярных кристаллах значительно слабее, чем в ионных и атомных кристаллах. Поэтому, как указывалось выше (с. 28), молекулярные кристаллы плавятся при низких температурах и имеют высокую летучесть. Примером веществ с молекулярной решеткой являются иод, сахароза, камфара и т. д.

Итак, рассмотренные типы химической связи дают представление о характере взаимодействия, сопровождающего образование молекул.

Другой важной количественной характеристикой, показывающей число взаимодействующих между собой атомов в образовавшейся молекуле, является валентность. Понятие о валентности элементов возникло в химии свыше ста лет назад. *Валентность* — свойство атомов одного элемента присоединять определенное число атомов других элементов. Количественно валентность определяется числом атомов водорода, которое данный элемент может присоединять или замещать. Так, например, в плавиковой кислоте HF фтор одновалентен, в аммиаке NH_3 азот трехвалентен, в кремневодороде SiH_4 кремний четырехвалентен и т. д.

Позже, с развитием представлений о строении атомов, валентность элементов стали связывать с числом неспаренных электронов, благодаря которым осуществляется связь между атомами.

Рассматривая электронное строение атомов различных элементов в порядке возрастания их порядкового номера, мы убедились (с. 19), что атом водорода ($1s^1$) одновалентен, тогда как валентность атома гелия ($1s^2$) равна нулю. Валентность атома лития ($1s^22s^1$) во всех соединениях равна единице, тогда как бериллий ($1s^22s^2$) становится двухвалентным благодаря переходу атома в возбужденное состояние ($1s^22s^12p^1$). Это объясняется тем, что энергия, затрачиваемая на возбуждение атома, с избытком компенсируется при образовании связи.



То же самое происходит и с атомами бора и углерода, которые становятся трех- и четырехвалентными:

$$1s^22s^22p^1 \rightarrow 1s^22s^12p^2$$
$$1s^22s^22p^2 \rightarrow 1s^22s^12p^3$$

Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что энергетически выгодное распаривание электронов происходит лишь в пределах одного энергетического уровня. Поэтому получение, например, четырехвалентного кислорода, трехвалентного лития, двухвалентного гелия практически невозможно, так как затрата энергии при переходах $2p \rightarrow 3s$ (кислород), $1s \rightarrow 2p$ (литий), $1s \rightarrow 2s$ (гелий) настолько велика (переход на другой энергетический уровень), что не может быть компенсирована энергией, выделяющейся при образовании химических связей.

Таким образом, валентность атомов определяется числом неспаренных электронов в атоме, принимающих участие в образовании химической связи (в основном или возбужденном состоянии).

Приведенное определение необходимо дополнить: в случае образования химической связи по донорно-акцепторному механизму каждая электронная пара донора отождествляется с одним неспаренным электроном.

Поэтому в общем случае валентность равна числу электронных пар, связывающих данный атом с атомами других элементов.

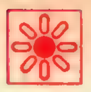
Поскольку у атомов любых элементов в молекуле не может быть более четырех электронных пар (октет электронов), то и их валентность не может превышать четырех. Поэтому приведенные ниже структурные формулы азотной и серной кислот, изображаемые символами, не соответствуют действительности:

```
           O      H—O       O
          //         \     //
H—O—N                 S
          \\         /     \\
           O      H—O       O
```

Формальный подсчет числа электронов, осуществляющих связь атомов азота и серы в их кислотах, приводит к 10 и 12 соответственно. В действительности в указанных соединениях валентности азота и серы равны четырем, и структурные формулы следует изображать так:

```
            ××                        ××         ××
            ×O×                  H△ ×O×          O×
  ××       ·  ××                     ××   ·S·    ××
H△ ×O× ·N                                 ·S·    ××
  ××       ··                        ××          O×
            ×O×                  H△ ×O×·         ××
            ××                        ××
```

```
           O      H—O       O
          ↗          \     ↗
H—O—N                 S
          \\         /     ↘
           O      H—O       O
```



Стрелками обозначены связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.

Трудности определения валентности в сложных молекулах привели к необходимости ввести понятие о *степени окисления* — величины формальной, но легко рассчитываемой.

Степень окисления — это тот заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, связывающие его с другими элементами в молекуле, были смещены к более отрицательным атомам, а электронные пары, связывающие атомы одного и того же элемента, были поделены поровну между ними.

Учитывая, что фтор — самый электроотрицательный элемент, приходим к выводу, что во всех соединениях он имеет отрицательную степень окисления, равную −1. Так как кислород по значению электроотрицательности уступает лишь фтору, то во всех соединениях, кроме фторидов, он имеет отрицательную степень окисления, равную −2, за исключением пероксидов (H_2O_2, Me_2O_2, MeO_2), в которых степень окисления кислорода равна −1.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле любого вещества всегда равна нулю, а в сложном ионе — его заряду. Степень окисления атомов в молекуле может быть равна нулю или выражена отрицательным или положительным числом. Более того, атом одного и того же элемента может находиться в различных степенях окисления. Ниже показаны возможные степени окисления кислорода в образуемых им соединениях:

$$H_2\overset{-2}{O} \quad H_2\overset{-1}{O}_2 \quad \overset{0}{O}_2 \quad \overset{+1}{O}_2F_2 \quad \overset{+2}{O}F_2$$

Так как кислород стремится перейти в более устойчивые для него формы, а ими являются молекулы O_2 и H_2O, то молекулы O_2F_2 и OF_2 — сильные окислители. Вместе с тем молекула H_2O_2, занимающая промежуточное положение между наиболее устойчивыми формами кислорода, является как окислителем, так и восстановителем.

Вернемся к рассмотренным формулам азотной и серной кислот. Степень окисления в них азота равна +5, а серы +6. Таким образом, степень окисления в общем случае не всегда совпадает с валентностью.

ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Одним из признаков химической реакции является выделение или поглощение теплоты, сопровождающее химические превращения одних веществ в другие. Реакции, протекающие с выделением теплоты, носят название *экзотермических реакций*, а сопровождающиеся поглощением теплоты — *эндотермических*. К реакциям первого типа относятся, как правило, все реакции соединения, а типичными реакциями второго типа являются реакции разложения (с. 6, табл. 1).

Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся при химической реакции, называется *тепловым эффектом реакции*. Обычно тепловые эффекты выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) реагента или продукта реакции. Известно, например,



что при полном сгорании метана в кислороде с образованием оксида углерода (IV) и воды на каждый моль метана выделяется 890 кДж:

$$CH_{4(г)} + 2O_2 = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} + 890 \text{ кДж/моль}$$

Строго говоря, теплота, выделяемая или поглощаемая в результате химического превращения, является своеобразным «реагентом» или «продуктом» химической реакции. Поэтому для соблюдения закона сохранения и превращения энергии, количество теплоты, сопровождающее химическую реакцию, должно быть включено в ее уравнение. Уравнения химических реакций, в которых приводятся значения тепловых эффектов, называются *термохимическими.*

Знак «+» перед значением теплового эффекта в правой части уравнения означает, что теплота выделяется. Для эндотермических реакций тепловой эффект должен быть взят со знаком «—», если он записан в правой части уравнения:

$$C + 2S = CS_2 - 88 \text{ кДж/моль}$$

Иногда в литературе можно встретить и такие термохимические уравнения, в которых тепловой эффект введен в левую часть:

$$C + 2S + 88 \text{ кДж/моль} = CS_2$$

Легко заметить, что переход от одного типа термохимического уравнения к другому является простой алгебраической операцией.

В термохимических уравнениях, помимо символов химических элементов и теплового эффекта, часто приводят символы, указывающие агрегатное состояние реагентов и продуктов. О необходимости такой записи можно судить из сопоставления двух термохимических уравнений:

$$H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O_{(г)} + 246 \text{ кДж/моль}$$

$$H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O_{(ж)} + 286 \text{ кДж/моль}$$

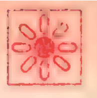
Разность тепловых эффектов этих реакций соответствует теплоте, выделяющейся при конденсации одного моля воды: $286 - 246 = 40$ (кДж).

Обратите внимание на то, что значение теплового эффекта в термохимическом уравнении строго соответствует таким мольным количествам реагентов и продуктов, которые определяются стехиометрическими коэффициентами. Наиболее часто встречающейся формой записи термохимических уравнений является такая, согласно которой образуется один моль продукта реакции (поэтому в термохимических уравнениях используются нецелочисленные стехиометрические коэффициенты). Тогда тепловой эффект реакции взаимодействия водорода с кислородом

$$H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O_{(г)} + 246 \text{ кДж/моль}$$

должен быть удвоен для реакции, в которой используются удвоенные (для получения целочисленных значений) коэффициенты:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(г)} + 492 \text{ кДж/моль}$$



Откуда же берется теплота при химических превращениях? Чтобы ответить на этот вопрос, следует вспомнить из курса физики, что каждое тело имеет определенный запас внутренней энергии. Внутренняя энергия включает все виды энергии, характеризующие тело: энергию движения молекул относительно друг друга, энергию движения электронов и атомов в молекуле и т. д. Запас внутренней энергии каждого тела зависит от природы этого тела, его массы и от условий, в которых оно находится.

Суммарная внутренняя энергия продуктов реакции в общем случае отличается от суммарной внутренней энергии реагентов, так как в процессе реакции происходит изменение молекулярного состава вещества, а следовательно, и изменение межатомных расстояний в продуктах реакции по сравнению с исходными реагентами. Одновременно происходит и перестройка электронных оболочек атомов взаимодействующих молекул. Эта суммарная разница как раз и соответствует тепловому эффекту реакции. Очевидно, что он, подобно внутренней энергии, должен зависеть от условий, в которых находятся реагенты и продукты.

Многие химические процессы осуществляются при постоянном давлении (чаще всего атмосферном). В этом случае тепловой эффект реакции постоянен ($Q_{реакц} = const$) и равен по абсолютному значению *изменению теплосодержания* $\Delta H_{реакц}$ — значению, характеризующему изменение энергии, накопленной продуктами реакции по сравнению с исходными веществами. Абсолютное значение теплосодержания не всегда известно, но для большинства задач важно не оно, а его изменение. Если теплосодержание реагирующих веществ больше, чем у продуктов реакции

$$\Delta H_{реакц} = \Sigma H_{прод} - \Sigma H_{реаг} < 0,$$

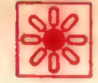
то при реакции выделяется теплота ($+Q$). Если же $\Delta H_{реакц} > 0$ (в случае, если теплосодержание реагирующих веществ меньше, чем у продуктов реакции, т. е. при химической реакции происходит накопление энергии ее продуктами), то химическое взаимодействие сопровождается поглощением теплоты ($-Q$).

Итак, знак ΔH противоположен знаку теплового эффекта в термохимических уравнениях. Следовательно, эндотермическим процессам ($-Q$) соответствует положительное значение изменения теплосодержания ($\Delta H_{реакц}$), а экзотермическим ($+Q$) его отрицательное значение ($-\Delta H_{реакц}$). Например, эндотермическая реакция паров воды с углем с учетом теплового эффекта может быть выражена двумя способами:

$$H_2O + C_{(тв)} = CO_{(г)} + H_{2(г)} - 136 \text{ кДж/моль}$$

$$H_2O + C_{(тв)} = CO_{(г)} + H_{2(г)} \; (\Delta H = 136 \text{ кДж/моль})$$

Оба способа записи термохимического уравнения химической реакции эквивалентны и отражают тот факт, что при взаимодействии паров воды с углем происходит поглощение теплоты (в явном виде это отражено в первом варианте записи реакции), что приводит к увеличению теплосодержания в продуктах реакции — оксиде углерода (II) и водороде по сравнению с исходными веществами (отражено во втором варианте).



Рассмотрим основные законы термохимии, которые являются частными проявлениями закона сохранения и превращения энергии.

Первый закон термохимии обычно формулируют следующим образом:

Тепловой эффект прямой реакции равен по абсолютному значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.

Иначе говоря, осуществив в системе какой-либо химический процесс, а затем ему противоположный, мы возвращаем систему в первоначальное состояние с той же внутренней энергией, какую она имела.

При термохимических расчетах особенно важным является один из видов тепловых эффектов — *теплота образования.*

Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования одного моля химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Например, теплота образования силиката кальция есть тепловой эффект реакции, равный 1575 кДж на 1 моль продукта:

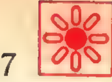
$$Ca + Si + {}^3/{}_2O_2 = CaSiO_3 + 1575 \text{ кДж/моль}$$

Чтобы иметь возможность сравнивать различные химические реакции и производить термохимические расчеты, необходимо относить значения тепловых эффектов к одному и тому же состоянию исходных продуктов и реагентов. В качестве такого состояния, называемого стандартным, обычно выбирают температуру 298 К (25°С) и давление 10^5 Па (а также концентрацию 1 моль/л для растворов). Тепловой эффект реакции при стандартных условиях обозначают символом ΔH^0_{298} (табл. 12).

Таблица 12. **Тепловые эффекты реакции образования некоторых веществ при стандартных условиях**

Вещество	ΔH^0_{298}, кДж/моль	Вещество	ΔH^0_{298}, кДж/моль
Al_2O_3	−1670	Fe_2O_3	−820
CO	−110	H_2O(ж)	−286
CO_2	−394	H_2O(г)	−246
CH_4	−75	MgO	−600
C_6H_{14}	−167	$MgSiO_3$	−1490
C_7H_{16}	−187	NO	+90
CS_2	+88	NO_2	+33,5
CaO	−635	N_2O_4	+9,6
$CaCO_3$	−1200	NH_3	−46
$CaSiO_3$	−1575	$NaCl$	−412
$Ca_3(PO_4)_2$	−4110	SiO_2	−880

Первый закон термохимии может быть использован для определения теплот образования соединений, полученных косвенным путем. Например, оксиды хлора Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7 не могут быть получены непосредственным взаимодействием хлора с кислородом. Но эти оксиды легко разлагаются на простые вещества, позволяя измерить тепловой эффект реакции разложения. Очевидно, что теплота обра-



зования этих оксидов равна тепловому эффекту реакций разложения, взятому с обратным знаком.

Второй и важнейший термохимический закон, открытый в 1840 г. известным русским химиком Г. И. Гессом, формулируется следующим образом:

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания и определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Например, силикат кальция можно получить двумя путями:

1) из простых веществ, сжигая эквимолярные количества кальция и кремния совместно в кислороде:

$$Ca + Si + {}^3/{}_2O_2 = CaSiO_3\ (\Delta H_1) \qquad (1)$$

2) из простых веществ, предварительно превращенных в оксиды:

$$Ca + {}^1/{}_2O_2 = CaO\ (\Delta H_2) \qquad (2)$$

$$Si + O_2 = SiO_2\ (\Delta H_3) \qquad (3)$$

с последующим взаимодействием оксидов:

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3\ (\Delta H_4) \qquad (4)$$

В соответствии с законом Гесса получается:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Закон Гесса часто используют для определения тепловых эффектов, которые трудно или невозможно измерить непосредственно. Например, зная тепловые эффекты сгорания алмаза и графита в кислороде, можно рассчитать тепловой эффект превращения:

$$C_{(алм)} \longrightarrow C_{(граф)}\ (\Delta H_5), \qquad (5)$$

который невозможно непосредственно измерить из-за низкой скорости реакции ($\Delta H_5 = 2$ кДж/моль).

Важным следствием закона Гесса является правило, согласно которому тепловой эффект реакции равен разности суммы теплот образования продуктов реакции и суммы теплот образования исходных веществ.

Разумеется, суммирование следует производить с учетом числа молей, участвующих в реакции веществ, т. е. с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, например:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2\ (\Delta H_6) \qquad (6)$$

$$\Delta H^0_6 = 3\Delta H^0_{CO_2} - \Delta H^0_{Fe_2O_3} - 3\Delta H^0_{CO}$$

В уравнении отсутствует ΔH^0_{Fe}, поскольку железо — простое вещество, а изменение теплосодержания при образовании простых веществ равно нулю.



Используя значения $\Delta H^0_{CO_2} = -394$ кДж/моль, $\Delta H^0_{CO} = -110$ кДж/моль, $\Delta H^0_{Fe_2O_3} = -820$ кДж/моль (табл. 12), получаем для теплового эффекта реакции (*6*):

$$\Delta H^0_6 = 3(-394) - (-820) - 3(-110) = -32 \text{ (кДж/моль)}$$

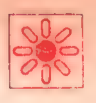
Знание теплот образования веществ и тепловых эффектов реакций позволяет делать приближенные, но очень важные выводы. Во-первых, чем больше по абсолютному значению экзотермический эффект образования соединения, тем оно термически устойчивее. Так, оксид алюминия ($\Delta H^0_{298} = -1600$ кДж/моль) более устойчив, чем оксид железа (III) ($\Delta H^0_{298} = -820$ кДж/моль). Отметим, что при сопоставлении термической стабильности соединений, молекулы которых состоят из разного числа атомов, тепловой эффект образования соединения следует перечислить на один моль атомов, составляющих молекулу. В соответствии с этим оксид магния оказывается несколько прочнее $\left(\frac{(\Delta H^0_{298})_{MgO}}{2} = -300 \text{ кДж/моль}\right)$, чем оксид кремния (IV) $\left(\frac{(\Delta H^0_{298})_{SiO_2}}{3} = -293 \text{ кДж/моль}\right)$.

Во-вторых, эндотермические и слабоэкзотермические соединения являются, как правило, химически малоустойчивыми и обладают более высокой реакционной способностью, чем сильно экзотермические вещества.

Из анализа энергетики химических взаимодействий непосредственно следует еще более важный вывод о принципиальной возможности прогнозирования многих химических реакций. Свыше 100 лет назад основой для таких прогнозов служил принцип Бертло — Томсена, согласно которому химический процесс осуществляется лишь в том случае, если он сопровождается выделением теплоты, т. е. является экзотермическим. Однако на практике оказалось, что многие эндотермические реакции довольно легко осуществляются при повышенных температурах.

Кроме того, принцип Бертло — Томсена противоречил факту существования обратимых химических превращений, а таких превращений большинство. Например, при определенных условиях многие металлы окисляются до оксидов, а при высоких температурах оксиды диссоциируют с выделением кислорода и образованием металла. Процессы растворения многих твердых веществ в жидкостях сопровождаются поглощением теплоты, но они все же протекают самопроизвольно. Вместе с тем обратный процесс разделения компонентов раствора на чистые вещества сам по себе осуществляться не может.

Очевидно, что принцип Бертло — Томсена не в состоянии объяснить указанные явления. Теперь известно, что, помимо стремления к минимуму энергии, в физико-химических системах существует еще одна тенденция — стремление к увеличению беспорядка. Действительно, любые два газа, например аргон и кислород, смешиваются самопроизвольно без изменения энергии в системе (*атермический процесс*). Однако обратный процесс — разделение газовой смеси на простые вещества — самопроизвольно не идет. Он требует затраты энергии. Можно утверждать, что состояние, при котором два газа не смешиваются друг с другом, маловероятно, а состояние



смеси с равномерным распределением газовых молекул наиболее вероятно. Нельзя также представить себе, чтобы кристаллы поваренной соли, помещенные в воду, остались неизменными. Более вероятно состояние с равномерным распределением ионов натрия и хлора в воде.

Стремление к переходу в наиболее вероятное состояние характерно и для более простых систем, состоящих не из разных, а из одинаковых молекул. Так, вода может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком или газообразном. Однако наиболее вероятным, наиболее выгодным состоянием молекул воды является газообразное (вспомните стремление льда сублимироваться, а воды — испаряться). Причина этого заключается в том, что именно в газообразном состоянии каждая молекула воды может осуществлять непрерывное, хаотическое, беспорядочное перемещение относительно других молекул. В обоих конденсированных состояниях (жидком и твердом) такая способность у молекул воды уже в значительной мере утрачена. Переход в газообразное состояние из жидкого или твердого сопровождается значительным расходом теплоты (т. е. является эндотермическим процессом). Однако такой переход самопроизвольно происходит в случае, когда газообразное состояние является при данных условиях (например, при высоких температурах) единственно возможным агрегатным состоянием (так, при $t > 100°C$ и $p < 10^5$ Па вода существует только в газообразном состоянии).

Итак, если в результате химической реакции образуется хотя бы одно газообразное вещество, эндотермическую реакцию гипотетически можно рассматривать как суммарный процесс, включающий экзотермическую реакцию образования продуктов в конденсированном состоянии и сублимацию или испарение одного из продуктов (этот эндотермический процесс и определяет знак теплового эффекта реакции в целом). Например реакция

$$SiO_2 + 2C = 2CO_{(г)} + Si,$$

несмотря на эндотермичность, протекает при высоких температурах, поскольку один из продуктов реакции — газ.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Раздел химии, изучающий скорость химических процессов и влияние на нее различных факторов, называется *химической кинетикой*.

То, что скорость химических реакций изменяется в широких пределах, вам хорошо известно. Одни реакции происходят практически мгновенно, например взаимодействие водорода с кислородом при нагревании или в присутствии платины. Другие реакции происходят настолько медленно, что для их исследования требуются специальные методы и высокочувствительная аппаратура, например коррозия некоторых металлов. Впрочем, одна и та же химическая реакция протекает по-разному в зависимости от условий ее осуществления.



С повышением температуры скорость большинства химических превращений сильно возрастает. Реакции с участием твердых веществ во многом зависят от состояния их кристаллической решетки. Монокристаллы никеля, например, окисляются крайне медленно, а порошкообразный никель, полученный в результате термического разложения оксалата, пирофорен, т. е. сгорает на воздухе даже при комнатной температуре:

$$NiC_2O_4 = Ni + 2CO_2$$
$$2Ni + O_2 = 2NiO$$

Основным понятием в химической кинетике является понятие о *скорости реакции:* скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Если при неизменных объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от c_1 до c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2, то в соответствии с определением скорость реакции за данный промежуток времени равна:

$$v = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Знак «—» в правой части уравнения появляется по следующей причине. По мере протекания реакции ($t_2 - t_1 > 0$) концентрация реагентов убывает, следовательно, $c_2 - c_1 < 0$, а так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить знак «—».

Обратите внимание на то, что скорость реакции можно измерять по изменению концентрации любого из реагентов или продуктов, но численное значение скорости зависит от этого выбора, например:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Для этой реакции связывание 1 моль N_2 с 3 моль H_2 сопровождается появлением 2 моль NH_3. Поэтому значения скорости реакции, рассчитанные на изменение концентраций N_2, H_2 или NH_3, неодинаковы, но связаны между собой соотношением 1 : 3 : 2.

Отметим, что для реакций, протекающих в растворах, концентрации реагентов выражают в молях на 1 л (моль/л), а скорость реакции — в молях на 1 л за 1 с (моль/л·с).

Рассматривая кинетику химических реакций, следует иметь в виду, что характер взаимодействия зависит от агрегатного состояния продуктов и реагентов. Продукты и реагенты, вместе взятые, образуют так называемую *физико-химическую систему*. Совокупность однородных частей системы, обладающих одинаковыми химическими составом и свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела, называют *фазой*. Например, если в стакан с водой внести кристаллы поваренной соли, то в первый момент образуется двухфазная система, которая превратится в однофазную после растворения соли. Смеси газов при нормальных условиях однофазны независимо от их природы. Жидкие системы могут быть однофазны (вода и спирт) или многофазны (вода и бензол, вода и ртуть). Системы, состоящие из одной фазы, называются *гомогенными*,



а системы, содержащие несколько фаз,— *гетерогенными*. Соответственно этому в химии введено понятие о *гомогенных* и *гетерогенных реакциях*. Реакцию называют гомогенной, если реагенты и продукты составляют одну фазу:

$$HCl_{(р\text{-}р)} + NaOH_{(р\text{-}р)} = NaCl_{(р\text{-}р)} + H_2O_{(ж)}$$

При гетерогенной реакции реагенты и продукты находятся в различных фазах:

$$Zn_{(тв)} + 2HCl_{(р\text{-}р)} = ZnCl_{2(р\text{-}р)} + H_{2(г)}$$

Как же можно проследить за скоростью протекания реакции? В простейшем случае для реакции, протекающей в растворе, это можно сделать непосредственно, измеряя концентрацию реагентов или продуктов через определенные промежутки времени. Иногда о скорости взаимодействия судят по изменению других свойств системы, если эти свойства изменяются пропорционально концентрации, например изменение:

а) окраски: $N_2O_{4(г)} \rightleftarrows 2NO_{2(г)}$
б) объема: $N_2O_{5(тв)} \rightleftarrows 2NO_{2(г)} + {}^1/_2O_2$
в) давления: $H_2O_{2(ж)} \rightleftarrows H_2O_{(ж)} + {}^1/_2O_2$
г) массы твердого продукта: $CaCO_3 = CaO + CO_2$ и т. п.

Как указывалось выше (с. 39), скорость химической реакции зависит от многих факторов, включая природу реагентов, концентрацию реагирующих веществ и температуру, наличие катализаторов, состояние кристаллической решетки твердых реагентов и продуктов, если такие имеются в системе. Рассмотрим эти факторы.

Влияние природы реагентов на скорость взаимодействия можно иллюстрировать, сравнивая две реакции:

$$Cr^{2+}_{(р\text{-}р)} + Fe^{3+}_{(р\text{-}р)} = Fe^{2+}_{(р\text{-}р)} + Cr^{3+}_{(р\text{-}р)}$$

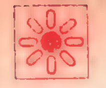
$$3Fe^{2+}_{(р\text{-}р)} + NO^{-}_{3(р\text{-}р)} + 4H^{+}_{(р\text{-}р)} = 3Fe^{3+}_{(р\text{-}р)} + NO_{(г)} + 2H_2O$$

Первая реакция протекает очень быстро, тогда как вторая имеет более низкую скорость. Это и неудивительно, если учесть, что в первом случае во взаимодействии участвуют только два иона, которые обмениваются электроном, а во втором случае в реакции участвуют три иона Fe^{2+} и ион NO_3^-, причем само взаимодействие приводит к разрыву связей в ионе NO_3^-.

Влияние концентрации реагентов может быть объяснено на основе представлений, согласно которым химическое взаимодействие является результатом столкновения частиц реагирующих веществ. Увеличение числа частиц в данном объеме приводит к более частым их столкновениям, т. е. к увеличению скорости реакции. Если при химическом взаимодействии сталкиваются частицы нескольких видов, то число таких столкновений пропорционально произведению концентраций этих частиц.

Влияние концентрации реагентов на скорость химического взаимодействия выражается основным законом химической кинетики:

Скорость химических реакций, протекающих в однородной среде, пропорциональна произведению концентраций реагирующих ве-



ществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Математически это положение можно выразить следующим образом:

$$aA + bB = dD$$
$$v = kc_A^a c_B^b,$$

где k — константа, называемая *константой скорости*. Это уравнение называют *кинетическим уравнением реакции*.

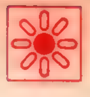
Физический смысл константы скорости можно установить, если принять, что $c_A = c_B = 1$ моль/л. Тогда $k = v$, т. е. константа скорости численно равна скорости, с которой реагируют вещества при их концентрации (или произведении концентраций), равной единице.

При составлении кинетического уравнения следует иметь в виду, что фигурирующие в нем стехиометрические коэффициенты не могут быть взяты непосредственно из уравнения химической реакции, описывающего превращение в целом. Такое уравнение свидетельствует только о том, какие вещества и в каких количествах вступают в реакцию, какие образуются, но ничего не говорит о механизме реакции. Между тем в большинстве случаев механизм очень сложен и реакция протекает в несколько стадий, из которых только одна — самая медленная — определяет скорость реакции. Строго говоря, в кинетическом уравнении реакции должны использоваться стехиометрические коэффициенты химического уравнения, описывающего именно эту стадию, но она зачастую неизвестна и сама по себе является предметом изучения. В дальнейшем, используя кинетические уравнения, мы, не зная истинного механизма реакций, будем полагать, что химическое превращение происходит в одну стадию.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, выражаемая основным законом химической кинетики, распространяется на газовые смеси и растворы, но она неприменима к реакциям с участием твердых фаз. В последнем случае реакция развивается не во всем объеме системы, а лишь на границе раздела реагентов. Для реакций с участием твердых веществ скорость взаимодействия очень чувствительна к степени смешения реагентов и состоянию их кристаллической решетки, так как любые нарушения в этой решетке вызывают увеличение реакционной способности твердых тел.

Многочисленные опыты показывают, что при повышении температуры скорость большинства химических реакций существенно увеличивается, причем для реакций в гомогенных системах при нагревании на каждые десять градусов скорость реакции возрастает в 2—4 раза (правило Вант-Гоффа). Иначе говоря, при повышении температуры в арифметической прогрессии скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии. Как объяснить столь высокую температурную чувствительность скорости реакции? С первого взгляда может показаться, что она связана с увеличением числа молекулярных столкновений. Однако это не так. Согласно расчетам общее число столкновений молекул при увеличении температуры на десять градусов возрастает только на 1,6%, а число прореагировавших молекул возрастает на 200—400%.

Чтобы объяснить наблюдаемые расхождения, С. Аррениус предположил, что влияние температуры сводится главным образом к увеличению числа активных молекул, т. е. молекул, столкновение которых приводит к образованию продукта (эффективные столкно-



вения). Согласно Аррениусу, доля эффективных столкновений, равная отношению их числа ($n_{эфф}$) к общему числу столкновений (n), изменяется с температурой:

$$\alpha = \frac{n_{эфф}}{n} = e^{-E/RT}$$

В этом уравнении фигурирует величина E, имеющая размерность энергии (Дж/моль) и названная *энергией активации*, R — молярная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К). *Энергия активации* — это та энергия, которой должны обладать молекулы для эффективного столкновения. Естественно, что она в большинстве случаев больше, чем средняя энергия молекул.

Различие между энергией активации и тепловым эффектом реакции A + B = AB иллюстрируется схемой 6. Сама энергия активации обусловлена энергетическим барьером, который следует преодолеть сталкивающимся молекулам, прежде чем произойдет перераспределение связей.

Одно из наиболее эффективных средств воздействия на скорость химических реакций — использование катализаторов. Как вы уже знаете из школьного курса химии, *катализаторы* — это вещества, которые изменяют скорость реакции, а сами к концу процесса остаются неизменными как по составу, так и по массе. Иначе говоря, в момент самой реакции катализатор активно участвует в химическом процессе, как и реагенты. Но к концу реакции между ними возникает принципиальное отличие — реагенты изменяют свой химический состав, превращаясь в продукты, а катализатор выделяется в первоначальном виде. Чаще всего роль катализатора заключается в увеличении скорости реакции, хотя некоторые катализаторы не ускоряют, а замедляют процесс. Явление ускорения химических реакций благодаря присутствию катализаторов носит название *катализа*, а замедления — *ингибирования*.

Катализ — очень важный раздел химии и химической технологии. С некоторыми катализаторами вы ознакомитесь, изучая химию азота и серы (с. 209, 211). Здесь мы опишем лишь один очень эффективный опыт, иллюстрирующий роль катализатора.

Если в открытую колбу, содержащую концентрированный водный раствор аммиака, поместить предварительно нагретую платиновую проволоку, то она раскаляется и длительное время находится в состоянии красного каления. Но откуда тогда берется энергия, поддерживающая высокую температуру платины? Все объясняется просто. В присутствии платины аммиак взаимодействует с кислородом воздуха,





реакция является сильно экзотермической ($\Delta H = -900$ кДж/моль):

$$4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$$

Пока идет реакция, инициированная платиной, выделяющаяся теплота поддерживает высокую температуру катализатора.

Существуют два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном катализе* реагенты, продукты и катализатор составляют одну фазу (газовую или жидкую). В этом случае отсутствует поверхность раздела между катализатором и реагентами.

Особым случаем катализа является так называемый *аутокатализ*. Смысл его заключается в том, что процесс ускоряется одним из продуктов реакции. Примером может служить следующий процесс, происходящий в водном растворе:

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

При смешении растворов перманганата калия и сульфита калия малиново-красная окраска смеси сначала остается неизменной и лишь потом начинает изменяться, причем со все нарастающей скоростью. Процесс ускоряется ионами Mn^{2+}. Если их ввести в систему с самого начала, реакция совершается намного быстрее и не с нарастающей, а с убывающей скоростью.

Многие реакции в растворах ускоряются ионами гидроксония H_3O^+ (в кислой среде) и ионами OH^- (в щелочной). К ним относятся гидролиз крахмала, омыление эфиров, гидролиз сахарозы и др. Иногда катализирующее действие в растворах оказывают ионы NH_4^+, HCO_3^-, CH_3COO^-, сильно ускоряющие некоторые реакции с участием органических молекул.

Особенность *гетерогенного катализа* состоит в том, что катализаторы (обычно твердые вещества) находятся в ином фазовом состоянии, чем реагенты и продукты реакции. Реакция развивается на поверхности твердого тела, которая всегда имеет много дефектов, в том числе свободные электронные пары, не участвующие в образовании связи. Молекулы реагентов легко взаимодействуют с этими электронами и благодаря образующимся связям удерживаются на поверхности катализатора. В результате некоторые связи внутри адсорбированных молекул настолько ослабевают, что молекулы либо разрушаются, либо превращаются в активные радикалы. Каталитическая активность твердого вещества тем выше, чем лучше реагенты адсорбируются на его поверхности и чем слабее продукты реакции удерживаются ею. При этом важно, чтобы, изменяя энергетическое состояние молекул реагента, катализатор сам не образовывал с ними прочных химических связей.

Согласно современным воззрениям каталитическая активность твердого тела обусловлена не всей поверхностью, а лишь отдельными ее частями, называемыми *активными центрами*. Их природа пока точно не установлена. Как правило, твердый катализатор стремятся получать с максимально большой поверхностью. Однако площадь ее сама по себе еще не определяет эффективности катализатора. Более важно состояние поверхности, т. е. число активных центров на единицу поверхности.

До сих пор мы рассматривали химические реакции, условно полагая, что они идут до конца, т. е. реагенты полностью превращаются в продукты реакции. В действительности же такое положение справедливо лишь для некоторых реакций, называемых *необратимыми*. Примером необратимых реакций могут служить реакции разложения известняка, реакции в растворах, сопровождающиеся образованием газообразного или труднорастворимого продукта, и др.:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$
$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Большинство химических процессов является *обратимыми*, и по мере их протекания в системе создаются условия для противоположных изменений. Например, если смесь водорода и иода нагревать при 410°C в закрытом сосуде, то лишь 78% исходных реагентов превращаются в иодоводород. При тех же условиях чистый иодоводород распадается на водород и иод, но не полностью, а лишь на 22%. Как в первом, так и во втором случае устанавливается состояние, которое при данной температуре характеризуется вполне определенным соотношением участников реакции. Строго говоря, необратимых реакций нет, и любой из процессов, рассмотренных как необратимый, может быть превращен в обратимый. Например, разложение карбоната кальция — реакция необратимая, если осуществляется в открытой системе, т. е. в системе, в которой возможно удаление оксида углерода (IV) из сферы реакции. Но при осуществлении той же реакции в замкнутой системе процесс диссоциации карбоната кальция идет не полностью, а лишь до тех пор, пока в системе не установится вполне определенное давление газа, препятствующее дальнейшей диссоциации. Абсолютное значение этого давления определяется температурой.

Рассмотрим более подробно процессы, протекающие в обратимых системах. В качестве примера возьмем некоторую условную реакцию:

$$aA + bB = cC + dD$$

Если система первоначально состоит из чистых реагентов, то согласно основному закону химической кинетики (с. 42) скорость взаимодействия выражается соотношением:

$$v_1 = k_1 c_A^a c_B^b$$

По мере химического превращения концентрации веществ A и B уменьшаются и, следовательно, скорость прямой реакции понижается. Вместе с тем появление в системе продуктов означает возможность протекания обратной реакции, скорость которой

$$v_2 = k_2 c_C^c c_D^d$$

непрерывно возрастает.

Рано или поздно будет достигнуто состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций сравняются. Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется *химическим равновесием*. Концентрации реагентов и продуктов, отвечающие состоянию равновесия, называются *равновесными* и обозначаются символами: [A], [B], [C] и [D].



Так как в состоянии равновесия $v_1 = v_2$, то $k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$. Следовательно,

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (7)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций является также постоянной величиной, получившей название *константы химического равновесия*. Подобно константам скорости прямой и обратной реакций, константа химического равновесия тоже зависит от температуры. Уравнение (7) является математическим выражением *закона действующих масс* при химическом равновесии.

Отношение произведений равновесных концентраций веществ правой и левой частей уравнения, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, представляет постоянную величину независимо от тех условий, при которых осуществляется реакция, если только температура остается постоянной.

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях может сохраняться сколь угодно долго. В действительности же реальные системы обычно испытывают различные воздействия (изменение температуры, давления или концентрации реагентов), выводящие систему из состояния равновесия. Как только в системе нарушается равновесие, скорости прямой и обратной реакций становятся неодинаковыми и в системе преимущественно протекает процесс, который опять приводит ее к состоянию равновесия, но уже отвечающему новым условиям. Изменения, происходящие в равновесной системе в результате внешних воздействий, определяются принципом подвижного равновесия — *принципом Ле Шателье*.

Внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

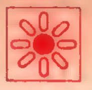
Итак, внешнее воздействие на систему изменяет соотношение между скоростями прямого и обратного процессов, благоприятствуя тому из них, который противодействует внешнему влиянию.

Принцип Ле Шателье универсален, так как применим не только к чисто химическим процессам, но и к физико-химическим явлениям, таким, как кристаллизация, растворение, кипение, фазовые превращения в твердых телах. Рассмотрим применение принципа Ле Шателье к различным типам воздействия.

Влияние изменения температуры. При повышении температуры ускоряются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Как правило, эндотермический процесс ускоряется в большей степени, чем экзотермический. При понижении температуры в системе из двух реакций быстрее протекает экзотермическая. Следовательно, для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак и величину теплового эффекта реакции. Чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее влияние температуры на смещение равновесия.

Влияние изменения давления. При повышении давления равновесие реакции смещается в направлении образования веществ, занимающих меньший объем, и, наоборот, понижение давления способствует процессу, сопровождающемуся увеличением объема.

В реакции синтеза аммиака из азота и водорода повышение



давления способствует накоплению аммиака, так как при реакции из каждых четырех молей газа (1 моль N_2 и 3 моль H_2) образуются два моля газа (NH_3). При этом объем газа уменьшается вдвое.

Влияние изменения концентрации. Если к системе, находящейся в состоянии равновесия, прибавлять дополнительные количества одного из веществ, участвующих в реакции, то скорости прямого и обратного процессов изменятся, но таким образом, что система снова придет в состояние равновесия. В этом новом состоянии концентрации всех веществ будут отличаться от первоначальных, но соотношение между ними (определяемое константой равновесия) останется прежним. Иначе говоря, в равновесной системе нельзя изменить концентрацию только одного из веществ, не вызывая изменений концентраций всех остальных. В соответствии с принципом Ле Шателье в системе развивается процесс, уменьшающий концентрацию дополнительно вводимого вещества.

ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Наиболее распространенными физико-химическими системами, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни, являются *растворы*. Самая характерная особенность раствора, называемого *истинным*, состоит в том, что *растворенное вещество* находится в виде атомов, ионов или молекул, равномерно окруженных атомами, ионами или молекулами *растворителя*. Иначе говоря, истинные растворы однофазны, т. е. в них отсутствует граница раздела между растворителем и растворенным веществом. Растворы могут существовать в любом из агрегатных состояний: газообразном, жидком или твердом. Например, воздух можно рассматривать как раствор кислорода и других газов (углекислый газ, благородные газы) в азоте. Морская вода — это водный раствор различных солей в воде. Металлические сплавы — *твердые растворы* одних металлов в других. Итак, любой раствор состоит, как минимум, из двух индивидуальных веществ, одно из которых считают растворителем, а другое — растворенным веществом. Однако такое деление очень условно, а для веществ, смешивающихся в любых соотношениях (вода — спирт, золото — серебро), лишено смысла.

Способность к образованию растворов выражена в различной степени у различных индивидуальных веществ. Одни вещества способны растворяться друг в друге неограниченно (вода и спирт), другие — лишь в ограниченных количествах (поваренная соль в воде).

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре уже больше не растворяется, т. е. раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называется *насыщенным*, а раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества,— *ненасыщенным*.

Отношение массы вещества, образующего насыщенный раствор при данной температуре, к объему растворителя называется *растворимостью* этого вещества или *коэффициентом растворимости*.

Растворимость веществ существенно зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления. При-



чины различной растворимости веществ пока не выяснены, хотя их связывают с характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Например, известно, что кристаллы с ковалентным типом связи (сера и др.) практически нерастворимы в воде, так как энергия разрушения кристаллической решетки настолько велика, что не может быть компенсирована теплотой сольватации, которая очень мала.

Еще до возникновения теории растворов опытным путем было установлено правило, согласно которому подобное растворяется в подобном. Так, вещества с ионным (соли, щелочи) или полярным (спирты, альдегиды) типом связи хорошо растворимы в полярных растворителях, в первую очередь в воде. Метиловый, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. По мере дальнейшего увеличения углеводородного радикала в молекуле R—OH происходит уменьшение полярности O—H-связи и растворимость спиртов в воде и воды в спиртах понижается. И наоборот, растворимость кислорода в бензоле на порядок выше, чем в воде, так как их молекулы (O_2 и C_6H_6) неполярны. Вместе с тем аммиак, молекулы которого полярны, намного лучше растворяется в воде, чем в неполярных органических растворителях. По растворимости веществ получен большой экспериментальный материал, который всегда можно найти в специальных справочниках.

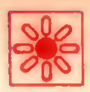
Для подавляющего большинства твердых тел растворимость в воде увеличивается с повышением температуры. Если раствор, насыщенный при нагревании, осторожно охладить до комнатной температуры так, чтобы не выделялись кристаллы соли, то образуется *пересыщенный раствор*. Таким образом, пересыщенным называется раствор, в котором при данной температуре содержится большее количество растворенного вещества, чем в насыщенном растворе. Пересыщенный раствор нестабилен, и при благоприятных условиях (например, энергичное встряхивание или внесение кристаллика соли — затравки для кристаллизации) образуется насыщенный раствор и кристаллы соли, содержавшейся в избытке. Растворимость газов в отличие от большинства твердых тел с повышением температуры уменьшается, что обусловлено непрочностью связи между молекулами растворенного газа и растворителя.

Для количественной характеристики растворов используются различные способы выражения их концентрации. Самый простой способ выражения концентрации раствора связан с понятием массовой доли.

Отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора называется массовой долей растворенного вещества.

Массовую долю обычно выражают в долях единицы или в процентах. Не следует смешивать растворимость вещества и массовую долю растворенного вещества. Растворимость вещества показывает, сколько вещества в граммах может раствориться в воде объемом один литр. Единица растворимости — грамм на литр (г/л). Массовая доля растворенного вещества показывает долю этого вещества, содержащегося в растворе. Она выражается только числом.

В химии часто концентрацию растворов выражают мольными соотношениями, для чего используют понятие *мольной доли*. Мольная доля — отношение числа молей данного вещества в растворе к общему числу молей растворенного вещества и растворителя. На-



пример, для сплава меди с цинком, содержащего 0,8 моль Cu и 1,6 моль Zn, мольная доля последнего равна 0,67 (1,6: 2,4).

Растворимость газов в жидкости очень чувствительна к изменению давления. В соответствии с законом Генри:

растворимость газа прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

Эта закономерность выражается формулой: $x = kp$, где x — мольная доля растворенного вещества, p — давление, k — постоянная величина.

Под молярностью понимают число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Например, раствор, содержащий 49 г серной кислоты в 1 л, является 0,5 м., так как моль этой кислоты равен 98 г.

Процесс образования растворов самопроизволен. Любое чистое вещество самопроизвольно загрязняется за счет поглощения примесей из окружающей среды. Есть несколько причин, объясняющих самопроизвольность процесса растворения. Одна из них — химическое взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя с образованием так называемых сольватов (гидратов, если растворителем является вода). Иногда гидратная вода настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении его из раствора входит в состав кристаллов, образуя *кристаллогидраты*.

Как правило, сольваты менее прочны, чем обычные химические соединения. Однако в ряде случаев тепловой эффект сольватации $\Delta H_{(c)}$ превышает теплоту разрушения кристаллической решетки растворяемого вещества на отдельные частицы ($\Delta H_{(p)}$). Тогда растворение сопровождается выделением теплоты:

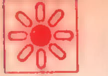
$$\Delta H_{(p\text{-}p)} = \Delta H_{(c)} + \Delta H_{(p)} < 0$$

Представления об определяющей роли явления сольватации при растворении веществ лежат в основе *химической теории растворов*, разработанной Д. И. Менделеевым.

Опыт показывает, что растворение многих веществ сопровождается не выделением, а поглощением теплоты, т. е. на разрушение кристаллической решетки затрачивается больше энергии, чем выделяется при образовании сольватов (с. 35). Главной причиной самопроизвольности процессов растворения является увеличение степени беспорядка системы при переходе от состояния чистых веществ к состоянию раствора.

Итак, вещества, находящиеся в чистом состоянии, самопроизвольно стремятся перейти в состояние раствора.

Обширные исследования свойств растворов, предпринятые около ста лет назад, привели к созданию так называемой *физической теории растворов*. В основу ее была положена аналогия между растворами и смесями газов. Иначе говоря, допускалось, что молекулы растворенного вещества и растворителя в известной мере индифферентны (безразличны) по отношению друг к другу. Такая ситуация возможна, если энергия взаимодействия разнородных частиц в растворе мала и равна энергии взаимодействия однородных частиц. Физическая теория растворов является как бы антиподом химической теории Д. И. Менделеева. И хотя, как мы знаем, химическим взаимодействием молекул растворителя и растворенного вещества пренебрегать нельзя, количественные закономерности, лежащие в основе физической теории,



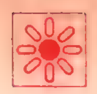
сыграли важную роль в химии растворов. Разработанная физическая теория хорошо описывала поведение растворов *неэлектролитов* — веществ, растворы которых не проводили электрический ток. Однако все попытки применения найденных количественных закономерностей для оценки поведения растворов *электролитов* — веществ, растворы которых проводят электрический ток, не увенчались успехом.

Согласно физической теории изменение таких важных характеристик растворов, как температура замерзания, температура кипения и давление пара, обусловлено исключительно числом частиц растворенного вещества. Значительные расхождения, существовавшие между экспериментальными и рассчитанными характеристиками для растворов электролитов, удалось устранить, допустив, что при их растворении образуется большее число частиц, чем при растворении эквимолярных количеств неэлектролитов. Эту смелую гипотезу, которая логически объясняла загадочное поведение растворов электролитов, выдвинул в 1883 г. молодой шведский ученый С. Аррениус. Так как при растворении электролитов раствор приобретает способность проводить электрический ток, то логично допустить, как это и сделал шведский ученый, что возникающие при растворении частицы несут электрический заряд. Все это дало С. Аррениусу основание предположить, что электролит переходит в раствор, образуя из каждой молекулы несколько (в простейшем случае две) заряженных частиц. Так как в целом раствор остается электронейтральным, то одни из этих частиц должны нести положительный, а другие — отрицательный заряд.

Идеи С. Аррениуса, составившие основу *теории электролитической диссоциации*, были встречены в штыки крупнейшими учеными того времени, и прошло немало лет, прежде чем они завоевали полное признание. За исследования в области электролитов С. Аррениус в 1903 г. был удостоен Нобелевской премии.

Механизм электролитической диссоциации — распада молекул или кристаллов растворяемого вещества на ионы под влиянием молекул растворителя — был понят несколько позднее, благодаря исследованиям различных ученых, в том числе русских В. А. Кистяковского и И. А. Каблукова. Согласно современным воззрениям, такой распад является результатом взаимодействия полярных молекул растворителя, например воды, с молекулами или кристаллической решеткой растворяемого вещества. Молекулы растворителя атакуют кристаллическую решетку, разрушая ее и переводя составные части решетки (ионы) в раствор в форме *сольватированных* (гидратиро-

7



ванных) заряженных частиц (7). Окружающие эти ионы полярные молекулы растворителя ориентированы в соответствии с зарядом ионов. Растворение электролита в известной мере упорядочивает молекулы растворителя. Естественно предположить, что эта способность к упорядочению молекул растворителя у многозарядных ионов выражена сильнее, чем в однозарядных. В этом и нужно искать причину того, что соли, содержащие многозарядные ионы, плохо растворимы (в ряде случаев практически нерастворимы) в воде. Например, хлорид бария растворим хорошо, а сульфат бария — очень плохо. Следовательно, влияние растворенного вещества и растворителя является обоюдным: полярные молекулы растворителя разрушают кристаллическую решетку растворяемого вещества на отдельные ионы, а эти ионы, переходя в раствор, вызывают изменение растворителя, заставляя его молекулы упорядочиваться. Кроме того, сольватированные ионы растворенного вещества не индифферентны по отношению друг к другу. Противоположно заряженные ионы имеют тенденцию притягиваться силами электростатического взаимодействия, образуя нейтральные молекулы или нейтральные группы молекул. Разумеется, в реальном растворе всегда присутствуют как отдельные сольватированные ионы, так и нейтральные молекулы.

Действие растворителя на растворенное вещество настолько велико, что может вызывать электролитическую диссоциацию веществ, не обладающих ионным типом связи. Например, полярные молекулы хлороводорода, растворясь в воде, разрываются ее молекулами на ионы. При растворении хлороводорода в бензоле, являющемся менее полярным растворителем, чем вода, диссоциации молекул не происходит. Поэтому раствор хлороводорода (кислота) в воде проводит электрический ток, а в бензоле нет.

Все электролиты условно делят на две группы — сильные и слабые. К *сильным электролитам* относят вещества, которые практически полностью диссоциируют на ионы: HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HI, KOH, $NaOH$ и почти все соли. К *слабым электролитам* относят вещества, диссоциирующие на ионы в незначительной степени: H_3BO_3, CH_3COOH, HCN, H_2S и некоторые другие. У слабых электролитов большая часть растворенного вещества находится в форме молекул.

Для характеристики состояния растворенного вещества в растворах вводится понятие о *степени диссоциации*.

Степень электролитической диссоциации — α-число, показывающее, какая часть молекул электролита находится в растворе в виде ионов.

Согласно этому определению

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}}$$

Очевидно, во всех растворах неэлектролитов, где диссоциация на ионы полностью отсутствует, $\alpha = 0$, а в растворах, в которых все растворенное вещество присутствует в форме ионов (полная диссоциация), $\alpha = 1$.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора. Для определения степени диссоциации можно использовать различные методы. Наиболее удобен метод, основанный на сопоставлении электрической про-



водимости данного раствора и бесконечно разбавленного раствора того же вещества.

Различные формы растворенного вещества (ионы, недиссоциированные молекулы) находятся в растворе в равновесии друг с другом: скорость диссоциации молекул на ионы равна скорости образования молекул из ионов. Рассмотрим это на примере раствора уксусной кислоты в воде. Процесс диссоциации и обратный ему процесс ассоциации выражаются уравнением:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Опыт показывает, что даже химически чистая вода проводит электрический ток, хотя и очень слабо. Эта проводимость возникает за счет диссоциации молекул воды:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$.

Измерения проводимости чистой воды показали, что при 22°С степень ее диссоциации $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$. Так как в 1 л воды содержится 55,5 моль H_2O (1000 : 18), то концентрация ионов будет равна:

$$[H^+] = [OH^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-9} \cdot 55{,}5 = 10^{-7} \text{ (моль/л)}$$

Тогда произведение $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Очевидно, что при данной температуре величина K_w является постоянной и называется ионным произведением воды.

Постоянство величины K_w (при $t = const$) позволяет утверждать, что при увеличении в растворе концентрации ионов H^+ (растворение кислоты) происходит уменьшение концентрации ионов OH^-. Напротив, растворение в воде щелочи ведет к увеличению концентрации гидроксильных ионов и снижению концентрации ионов H^+. Однако уменьшение концентрации ионов OH^- или H^+ в соответствующих случаях происходит до значений, отвечающих постоянству ионного произведения воды. Так, если в растворе $[H^+] = 10^{-2}$ моль/л (при $t = 22$°С), то концентрация ионов OH^- уменьшится до значений $10^{-14} : 10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л.

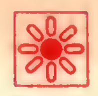
Итак, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л является условием нейтральности раствора, а выполнение условия $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л указывает на кислотность среды (при $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л среда щелочная).

Поскольку значения $[H^+]$ (или $[OH^-]$) в химии растворов используются очень часто, то для удобства введено представление о *водородном показателе* (символ — pH).

Водородный показатель — величина, характеризующая концентрацию водородных ионов и численно равная десятичному логарифму этой концентрации, выраженной в моль/л с обратным знаком. Например, при $[H^+] = 10$ моль/л $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-2} = 2$; при $[H^+] = 10^{-11}$ моль/л pH 11.

Таким образом, при $pH = 7$ среда нейтральная, при $pH < 7$ кислая и при $pH > 7$ щелочная.

Представление о кислотах и основаниях было введено в химию Р. Бойлем еще до появления флогистонной теории. Определения кислот и оснований в те времена основывались на непосредственных наблюдениях их свойств. *Кислотами* называли водородсодержащие



соединения, которые при взаимодействии с металлами выделяли водород, вызывали покраснение лакмуса и имели кислый вкус. К *основаниям* относили соединения, которые нейтрализовали кислоты, окрашивали лакмус в синий цвет, были горькими на вкус и мылкими на ощупь.

Открытие явления электролитической диссоциации, естественно, привело к необходимости пересмотреть эти определения. Новые определения кислот и оснований, учитывающие электролитическую диссоциацию соединений в растворе, были даны С. Аррениусом. Кислота — это вещество, образующее при диссоциации в растворе ион водорода. Основание — это вещество, диссоциирующее в воде с отщеплением иона OH^-. В соответствии с этим определением к числу кислот относятся следующие вещества: HCl, H_2SO_4, HSO_4^-, HNO_3, а к числу оснований: $NaOH$, $Ba(OH)_2$, $Ba(OH)^+$, NH_4OH.

В заключение рассмотрим одно из важнейших понятий теории растворов — *гидролиз*.

Гидролизом называется химическое взаимодействие солей с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

Если рассматривать соли как продукты взаимодействия кислот с основаниями, то в зависимости от их силы различают четыре типа солей: 1) соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием; 2) соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием; 3) соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием; 4) соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Соли первого типа не подвергаются гидролизу, так как не взаимодействуют с водой с образованием слабых электролитов.

Рассмотрим *гидролиз солей*, образованных сильным основанием и слабой кислотой на примере цианида калия. В системе, состоящей из KCN и H_2O, происходят следующие процессы диссоциации:

$$KCN \rightleftarrows K^+ + CN^-$$
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

В результате диссоциации в растворе наряду с молекулами воды присутствуют ионы K^+, OH^-, H^+ и CN^-. Последние взаимодействуют между собой, образуя малодиссоциированные молекулы HCN. Это означает, что соль подвергается гидролизу:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows KOH + HCN$$
$$CN^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCN$$

В результате гидролиза увеличивается концентрация ионов OH^- и pH раствора возрастает.

При растворении в воде соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, например хлорида аммония, в системе происходят следующие процессы:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

В растворе появляются ионы NH_4^+, Cl^-, H^+ и OH^-. Ионы NH_4^+ и OH^-, взаимодействуя друг с другом, образуют слабодиссоциирующие молекулы NH_4OH. Это означает, что соль подвергается гидролизу:



$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

В результате гидролиза увеличивается концентрация ионов водорода H^+ и pH уменьшается.

Наиболее полному гидролизу подвергаются соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Так, в результате растворения цианида аммония в воде в растворе появляются четыре вида ионов: NH_4^+, CN^-, H^+ и OH^-, которые попарно взаимодействуют с образованием слабой кислоты ($H^+ + CN^- \rightleftarrows HCN$) и слабого основания ($NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$). Суммарный процесс гидролиза выражается уравнением:

$$NH_4CN + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCN$$

В результате гидролиза солей, подобных цианиду аммония, в растворе образуются слабая кислота и слабое основание, а pH раствора остается близким к 7.

При растворении солей многоосновных кислот или оснований гидролиз протекает ступенчато. Например, при взаимодействии сульфида натрия с водой происходят процессы:

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$
$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

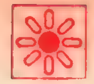
$$NaHS + H_2O \rightleftarrows H_2S + NaOH$$
$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$$

Степень гидролиза зависит от химической природы образующегося при гидролизе слабого электролита, и она тем выше, чем слабее этот электролит. Например, при прочих равных условиях ацетат натрия гидролизуется слабее, чем цианид натрия, так как уксусная кислота сильнее синильной.

Так как гидролиз является обратимым процессом, то влияние на него различных факторов может быть выяснено на основании принципа Ле Шателье. Напомним, что в соответствии с этим принципом внешнее воздействие на систему, находящуюся в равновесии, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется. Так как гидролиз — процесс эндотермический, то повышение температуры (нагревание) должно увеличивать его интенсивность. Аналогичным образом разбавление водой способствует протеканию процесса, связанного с поглощением воды, т. е. усилению гидролиза.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызываемые им, называются электрохимическими.



Рассмотрим такой опыт (8). В стаканы, один из которых содержит раствор сульфата цинка (II), а другой — раствор сульфата меди (II), погружены соответственно цинковая и медная пластинки, соединенные друг с другом металлическим проводником. Если растворы в свою очередь соединить друг с другом соляным мостиком (U-образная трубка с насыщенным раствором KCl), то через некоторое время в обоих стаканах можно наблюдать химические превращения: в первом стакане происходит растворение цинковой пластинки, а во втором — осаждение меди из раствора на медной пластинке. Превращения легко подтвердить взвешиванием высушенных металлических пластинок. Указанные химические изменения являются результатом переноса электронов от одной части системы к другой. Это типичный электрохимический процесс.



Чтобы понять природу электрохимических процессов, обратимся к более простому случаю. Представим себе металлическую пластинку, погруженную в воду. Под действием полярных молекул воды ионы металла отрываются от поверхности пластинки и гидратированными переходят в жидкую фазу. Последняя при этом заряжается положительно, а в металле появляется избыток электронов. Чем дальше протекает процесс, тем больше становится заряд как металла, так и жидкой фазы. Благодаря электростатическому притяжению катионов раствора и избыточных электронов металла на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой. Естественно, что он тормозит дальнейший переход ионов металла в жидкую фазу. Наконец наступает момент, когда между раствором и металлом устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением:

$$Me_{(тв)} \rightleftharpoons Me^{n+}_{(р\text{-}р)} + n\bar{e}$$

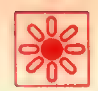
или с учетом гидратации ионов в растворе:

$$Me + mH_2O \rightleftharpoons Me(H_2O)^{n+}_m + n\bar{e} \qquad (8)$$

Состояние этого равновесия зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и давления.

При погружении металла не в воду, а в раствор соли этого металла равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево, и тем больше, чем выше концентрация ионов металла в растворе. Активные металлы, ионы которых обладают хорошей способностью переходить в раствор, будут и в этом случае заряжаться отрицательно, хотя и в меньшей степени, чем в чистой воде.

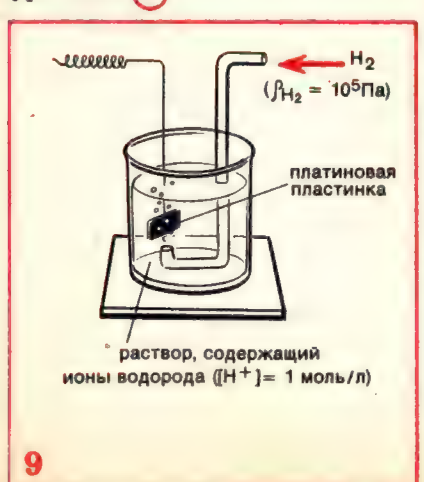
Равновесие (*8*) можно сместить вправо, если тем или иным способом удалять электроны из металла. Это приведет к растворению металла.



Наоборот, если к металлу подводить электроны извне, то на нем будет происходить осаждение ионов из раствора. На этом принципе основан, в частности, процесс получения чистой меди из загрязненной (рафинирование меди). В раствор медного купороса погружают пластины из очищенной и неочищенной меди. Пластины соединяют с источником постоянного тока таким образом, чтобы первая из них (очищенная медь) была отрицательным электродом (катод), а вторая (неочищенная медь) положительным (анод). В результате происходит растворение пластины из неочищенной меди и осаждение ионов меди из раствора на катоде, а примесь остается в растворе или осаждается на дно.

Как уже отмечалось, при погружении металла в раствор на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов, возникающая между металлом и окружающей его жидкой средой, называется *электродным потенциалом*. Этот потенциал является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы. Заметим, что у изолированного металлического атома (состояние одноатомного пара, возникающее при высоких температурах и высоких степенях разрежения) окислительно-восстановительные свойства характеризуются другой величиной, называемой *ионизационным потенциалом*. Ионизационный потенциал — это энергия, необходимая для отрыва электрона от изолированного атома.

Абсолютное значение электродного потенциала нельзя измерить непосредственно. Вместе с тем не представляет труда измерение разности электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из двух пар металл — раствор. Такие пары называются *полуэлементами*. Условились определять электродные потенциалы металлов по отношению к так называемому *стандартному водородному электроду*, потенциал которого произвольно принят за нуль. Стандартный водородный электрод состоит из специально приготовленной платиновой пластинки, погруженной в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л и омываемой струей газообразного водорода под давлением 10^5 Па, при температуре 25°C 9.



Возникновение потенциала на стандартном водородном электроде можно представить следующим образом. Газообразный водород, адсорбируясь платиной, переходит в атомное состояние:

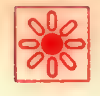
$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

Между атомным водородом в платине и ионами водорода в растворе возникает динамическое равновесие:

$$H \rightleftarrows H^+ + \bar{e}$$

Суммарный процесс выражается уравнением:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2\bar{e}$$



Платина не принимает участия в окислительно-восстановительном процессе, а является лишь носителем атомного водорода.

Если пластинку металла, погруженную в раствор его соли с концентрацией ионов металла, равной 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится гальванический элемент. Электродвижущая сила этого элемента (ЭДС), измеренная при 25°С, и характеризует *стандартный электродный потенциал металла.*

В таблице 13 представлены значения стандартных электродных потенциалов некоторых металлов. Символом Me^{+}/Me обозначен металл Me, погруженный в раствор его соли. Стандартные потенциалы электродов, выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «—», а знаком «+» отмечены стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Таблица 13. **Стандартные электродные потенциалы металлов**

Электрод	E^0, В	Электрод	E^0, В
Li^{+}/Li	−3,02	Co^{2+}/Co	−0,28
Rb^{+}/Rb	−2,99	Ni^{2+}/Ni	−0,25
K^{+}/K	−2,92	Sn^{2+}/Sn	−0,14
Ba^{2+}/Ba	−2,90	Pb^{2+}/Pb	−0,13
Sr^{2+}/Sr	−2,89	$H^{+}/{}^{1}/{}_{2}H_2$	0,00
Ca^{2+}/Ca	−2,87	Sb^{2+}/Sb	+0,20
Na^{+}/Na	−2,71	Bi^{3+}/Bi	+0,23
La^{3+}/La	−2,37	Cu^{2+}/Cu	+0,34
Mg^{2+}/Mg	−2,34	Cu^{+}/Cu	+0,52
Al^{3+}/Al	−1,67	Hg_2^{2+}/Hg	+0,79
Mn^{2+}/Mn	−1,05	Ag^{+}/Ag	+0,80
Zn^{2+}/Zn	−0,76	Pd^{2+}/Pd	+0,83
Cr^{3+}/Cr	−0,71	Hg^{2+}/Hg	+0,86
Fe^{2+}/Fe	−0,44	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Cd^{2+}/Cd	−0,40	Au^{3+}/Au	+1,42

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют так называемый *электрохимический ряд напряжений металлов:*

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe,
Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем более отрицателен электродный потенциал металла, тем больше его восстановительная способность.

2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений после него.

3. Все металлы, имеющие отрицательный стандартный электродный потенциал, т. е. находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

Необходимо отметить, что представленный ряд характеризует поведение металлов и их солей только в водных растворах и при комнатной температуре. Кроме того, нужно иметь в виду, что высокая электрохимическая активность металлов не всегда означает

его высокую химическую активность. Например, ряд напряжений начинается литием, тогда как более активные в химическом отношении рубидий и калий находятся правее лития. Это связано с исключительно высокой энергией процесса гидратации ионов лития по сравнению с ионами других щелочных металлов.

Зная стандартные электродные потенциалы (E^0) металлов, легко рассчитать ЭДС любого гальванического элемента. Для этого из потенциала электрода, имеющего большее алгебраическое значение, следует вычитать потенциал электрода, алгебраическое значение которого меньше. В качестве примера вычислим ЭДС элемента, составленного из железного и медного электродов, погруженных в 1 м. растворы их солей при стандартных условиях. Из таблицы 13 следует, что $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = 0{,}44$В, а $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}34$ В. Следовательно, ЭДС $= 0{,}34 - (-0{,}44) = 0{,}78$ (В).

Чем больше стандартные электродные потенциалы металлических электродов отличаются друг от друга, тем выше значение ЭДС гальванического элемента, построенного из этих металлов.

Первый гальванический элемент был построен А. Вольта. Элемент состоял из медных и цинковых пластинок, между которыми помещались смоченные в уксусной кислоте прокладки из сукна. Возникновение электрического тока в нем сопровождается химическими превращениями на электродах. Так как электродный потенциал цинка более отрицателен, чем потенциал меди, то цинк, отдавая электроны, окисляется:

$$Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$$

При этом избыточные электроны поступают по внешней цепи к медному электроду и восстанавливают на нем ионы H^+ из раствора:

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$$

Для получения высоких значений ЭДС отдельные гальванические элементы, соединяя последовательно, объединяют в батареи.

Гальванические элементы, в том числе и рассмотренные выше, не могут служить источниками электрического тока в течение длительного срока. Электрическая энергия в элементе возникает за счет энергии химических процессов, а запас последней, естественно, ограничен массой веществ, подвергающихся в данной системе превращению. Однако способность системы выступать в качестве источника электрического тока можно восстановить, если через разряженную батарею пропускать ток от внешнего источника. Такие гальванические батареи обратимого действия называют *аккумуляторами*.

Рассмотрим принцип работы аккумуляторов на примере наиболее распространенного — свинцового. В простейшем случае такой аккумулятор состоит из двух свинцовых пластин, похожих на соты благодаря наличию многочисленных мелких пор. Эти поры заполнены пастой из оксида свинца (II) PbO, а сами пластины погружены в 30-процентный раствор серной кислоты. В результате взаимодействия оксида с кислотой на поверхности пластин образуется слой труднорастворимого сульфата свинца:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

При соединении пластин с внешним источником напряжения на



одной из них — катоде — происходит процесс восстановления ионов Pb^{2+} до металлического свинца:

$$PbSO_4 + 2\bar{e} = Pb^0 + SO_4^{2-} \quad (E^0 = -0{,}36В),$$

а на другой — аноде — процесс окисления ионов Pb^{2+} до оксида свинца (IV):

$$PbSO_4 - 2\bar{e} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} \quad (E^0 = +1{,}68В)$$

Суммарный химический процесс выражается уравнением:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + Pb + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \quad (E = +2{,}04 \text{ В})$$

Этот процесс, называемый *зарядкой аккумулятора*, приводит к тому, что одинаковые первоначально электроды становятся химически различными и между ними появляется разность потенциалов.

Если пластины заряженного аккумулятора соединить проводником, то от пластины, покрытой свинцом, к пластине с оксидом свинца (IV) будут перемещаться электроны, т. е. появится электрический ток. Иначе говоря, при разрядке аккумулятор работает как гальванический элемент. Происходящие на электродах процессы можно выразить уравнениями:

на аноде: $Pb - 2\bar{e} + SO_4^{2-} = PbSO_4$
на катоде: $PbO_2 + 2\bar{e} + 4H^+ + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2H_2O$
в суммарном виде:

$$Pb + PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Часто используют и другие аккумуляторы, например железо-никелевые и кадмий-никелевые. Особенно перспективен разрабатываемый в последнее время натрий-серный аккумулятор, применение которого делает возможным создание достаточно экономичного электромобиля.

В последнее время большое внимание уделяется созданию так называемых *топливных элементов*. В топливных элементах энергия химических реакций, выделяющаяся в процессе окисления топлива, непосредственно преобразуется в электричество. Коэффициент полезного действия таких топливных элементов вдвое превышает коэффициент полезного действия паровых турбин и двигателей внутреннего сгорания и достигает 80%.

Наиболее разработан в настоящее время водородно-кислородный топливный элемент. Этот элемент представляет собой герметически закрытую камеру с двумя пористыми (металлическими или графитовыми) электродами, погруженными в раствор щелочи (например, KOH). В камеру непосредственно к поверхностям электродов подаются газообразные водород и кислород. При этом на одном электроде — на аноде — происходит электрохимическое окисление водорода с одновременной отдачей электронов во внешнюю цепь:

$$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2\bar{e}$$

На катоде протекает реакция восстановления кислорода:

$${}^1/{}_2O_2 + H_2O + 2\bar{e} = 2OH^-$$



Суммарные химические изменения в системе характеризуются следующим уравнением:

$$H_2 + {}^1/{}_2O_2 = H_2O$$

Помимо водорода, в топливных элементах в качестве топлива можно использовать и другие газообразные вещества — оксид углерода (II), этилен, пропан и т. п., а также и жидкие — спирты, гидразин.

В настоящее время разрабатывается проект получения энергии без загрязнения окружающей среды. Согласно этому проекту тепловая энергия, получаемая в атомных реакторах, расположенных на плавучих платформах в море, используется для разложения воды на водород и кислород. Образовавшиеся газы по трубопроводам поступают на подстанции, где в топливных элементах энергия реакции ${}^1/{}_2O_2 + H_2 = H_2O$ с высоким коэффициентом полезного действия превращается в электричество.

Рассмотренные электрохимические реакции относятся к *окислительно-восстановительным реакциям* — реакциям, при которых происходит перемещение электронов от одного элемента к другому.

Окислительно-восстановительные реакции являются наиболее распространенным типом химических превращений. Их можно условно разбить на три группы. Первую группу составляют так называемые *межмолекулярные реакции*, в которых окислителем и восстановителем являются разные вещества, простые или сложные:

$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

Здесь окислителем является дихромат калия, а восстановителем — сульфит калия.

Вторую группу составляют *внутримолекулярные реакции*, которые протекают с изменением степени окисления атомов в одной и той же молекуле:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

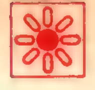
Окислителем является хром, изменяющий степень окисления от +6 до +3, а восстановителем служит азот, степень окисления которого меняется от −3 до 0.

Наконец, к третьей группе окислительно-восстановительных процессов относятся *реакции диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления). Они сопровождаются одновременным увеличением и уменьшением степени окисления одного и того же элемента, т. е. один и тот же элемент является и окислителем, и восстановителем. Например, при термическом разложении бертолетовой соли часть атомов хлора восстанавливается, изменяя степень окисления от +5 до −1, а другая окисляется от +5 до +7:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: метод электронного баланса и метод полуреакций (электронно-ионный метод).

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций *методом электронного баланса* осуществляется в несколько стадий:



1. Записывают уравнение реакции со всеми участвующими в ней веществами без коэффициентов.

2. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления в результате реакции, и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.

3. Уравнивают число приобретаемых и отдаваемых элементами электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степени окисления.

4. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.

Рассмотрим в качестве примера реакцию, которая протекает при взаимодействии между бромом и сероводородом:

$$\overset{0}{Br_2} + H_2\overset{-2}{S} + H_2O \rightarrow H\overset{-1}{Br} + H_2\overset{+6}{S}O_4$$

После записи уравнения реакции и выделения элементов, изменяющих степени окисления, определяют число электронов, приобретаемых бромом и отдаваемых серой:

$$\overset{0}{Br_2} + 2\bar{e} \rightarrow 2\overset{-1}{Br}$$

$$\overset{-2}{S} - 8\bar{e} \rightarrow \overset{+6}{S}$$

В данном случае число отдаваемых серой электронов равно 8, а приобретаемых бромом — 2, следовательно, для брома следует ввести коэффициент, равный 4:

$$4\left|\begin{array}{l}\overset{0}{Br_2} + 2\bar{e} \rightarrow 2\overset{-1}{Br}\\ \overset{-2}{S} - 8\bar{e} \rightarrow \overset{+6}{S},\end{array}\right.$$

и записать суммарное, сбалансированное по числу отдаваемых и присоединенных электронов уравнение:

$$4\overset{0}{Br_2} + \overset{-2}{S} \rightarrow 8\overset{-1}{Br} + \overset{+6}{S}$$

После перенесения полученных коэффициентов в исходное уравнение и подбора коэффициентов для остальных участников реакции (в данном случае воды) получаем:

$$4Br_2 + H_2S + 4H_2O = 8HBr + H_2SO_4$$

Метод электронного баланса достаточно прост, и составление уравнений окислительно-восстановительных реакций не вызывает затруднений, когда в качестве исходных веществ и продуктов реакции выступают вещества, не диссоциирующие на ионы. Однако составление уравнений окислительно-восстановительных реакций значительно осложняется, если в реакции принимают участие соединения с ионной связью. В этом случае элементы, присутствующие в ионах, как правило, лишь частично участвуют в окислительно-восстановительных процессах, в то время как другая часть этих ионов участвует в реакциях обмена. Поэтому метод электронного баланса, рассматривающий лишь переход электронов от восстановителя к окислителю, не позволяет непосредственно определить коэффициенты в окислительно-восстановительном уравнении без дополнительного использо-



вания приема проб и ошибок. Это достигается при использовании электронно-ионного метода, или метода полуреакций.

Чтобы составить такое уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо:

1) составить ионную схему реакции, определив окислитель, восстановитель и продукты их взаимодействия. При этом сильные электролиты следует записывать в виде ионов, а слабые электролиты, осадки и газы — в виде молекул (продукты реакции определяют опытным путем или на основании справочных данных);

2) составить электронно-ионные уравнения отдельно для процесса восстановления и процесса окисления, руководствуясь следующими правилами: а) если продукт реакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество, то в кислой среде избыточный кислород связывается с ионами водорода с образованием молекул воды. В нейтральной и щелочной средах избыточный кислород взаимодействует с водой, образуя удвоенное число гидроксогрупп; б) на основании закона сохранения массы и энергии при составлении уравнений следует соблюдать баланс вещества и баланс зарядов.

Для примера рассмотрим реакцию, которая протекает при взаимодействии перманганата калия с нитритом калия в кислой среде.

1. При сливании растворов исходных веществ окраска быстро изменяется от малиновой до почти бесцветной в результате восстановления иона MnO_4^- до Mn^{2+}:

$$а)\ MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

Избыточный в левой части уравнения кислород следует связать ионами водорода, так как реакция происходит в кислой среде:

$$б)\ MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Учитывая необходимость сохранения баланса зарядов, предыдущая схема должна быть дополнена:

$$в)\ MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

2. Ионы NO_2^- в процессе реакции окисляются, превращаясь в ионы NO_3^-:

$$а)\ NO_2^- \rightarrow NO_3^-$$

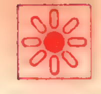
Избыточный в правой части уравнения кислород следует связать с ионами водорода. При этом для сохранения баланса вещества в левой части уравнения следует подставить одну молекулу воды:

$$б)\ NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+$$

При соблюдении равенства зарядов правой и левой частей уравнения схема принимает следующий вид:

$$в)\ NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow NO_3^- + 2H^+$$

3. Для составления полного ионного уравнения этой окислительно-восстановительной реакции необходимо суммировать полученные уравнения реакций окисления и восстановления. Так как общее число электронов, принятых окислителем, должно быть равно общему числу электронов, отданных восстановителем, умножаем



уравнения реакции восстановления на число два, а окисления — на число пять, затем складываем их:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10\bar{e} + 5NO_2^- + 5H_2O - 10\bar{e} \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5NO_3^- + 10H^+$$

4. Производим возможные упрощения (приведение подобных членов):

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5NO_3^-$$

5. Для составления уравнения в молекулярном виде следует приписать в правую и левую части уравнения недостающие ионы в одинаковом числе:

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 =$$
$$= 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Следуя тем же принципам, легко составить уравнение окислительно-восстановительной реакции для тех же реагентов ($KMnO_4$ и KNO_2), взаимодействующих в щелочной среде (KOH).

1. Для процесса восстановления перманганата калия:

а) $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$
б) $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$
в) $MnO_4^- + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$

2. Для процесса окисления нитрита калия:

а) $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$
б) $NO_2^- + 2OH^- \rightarrow NO_3^- + H_2O$
в) $NO_2^- + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow NO_3^- + H_2O$

3. Суммирование уравнений реакций окисления и восстановления:

$$2MnO_4^- + 2\bar{e} + NO_2^- + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow$$
$$\rightarrow 2MnO_4^{2-} + NO_3^- + H_2O$$

4. Приведение подобных членов:

$$2MnO_4^- + NO_2^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + NO_3^- + H_2O$$

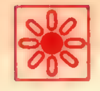
5. Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции в молекулярном виде:

$$2KMnO_4 + KNO_2 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + KNO_3 + H_2O$$

Представленная выше схема более универсальна по сравнению с методом электронного баланса и имеет несомненные преимущества при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием, в частности, органических соединений, пероксида водорода, некоторых соединений серы и т. д.

Рассмотрим, например, процесс окисления этилена, происходящий при пропускании его через раствор перманганата калия. Опыт показывает, что при этом в растворе образуется бурый осадок оксида марганца (IV).

1. Перманганат калия восстанавливается до оксида марганца (IV):



а) $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

б) $MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

в) $MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

2. Этилен под действием водного раствора перманганата калия окисляется с образованием этиленгликоля $\underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}$:

а) $C_2H_4 \rightarrow C_2H_6O_2$

б) $C_2H_4 + 2OH^- \rightarrow C_2H_6O_2$

в) $C_2H_4 + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow C_2H_6O_2$

3. Умножаем уравнения реакций окисления и восстановления на соответствующие множители и складываем:

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 + 6OH^- \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^- + 3C_2H_6O_2$$

4. Производим необходимые сокращения:

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3C_2H_4 \rightarrow 2MnO_2 + 3C_2H_6O_2 + 2OH^-$$

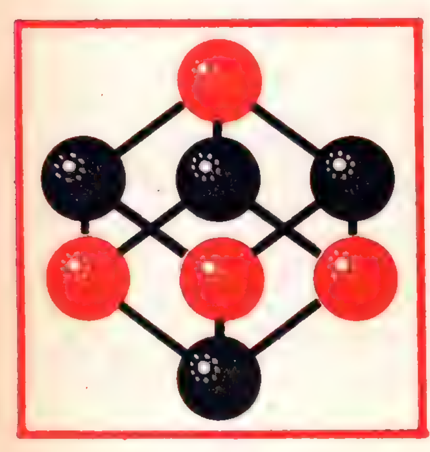
5. Записываем уравнение в молекулярном виде:

$$2KMnO_4 + 3C_2H_4 + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3C_2H_6O_2 + 2KOH$$

Таблица 14. Схемы некоторых полуреакций, используемых при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом

Полуреакция	Среда
1. Полуреакции, описывающие действие окислителей:	
$NO_3^- + 2H^+ + 1\bar{e} \rightarrow NO_2 + H_2O$	Кислая
$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow NO + 2H_2O$	Кислая
$2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightarrow N_2 + 6H_2O$	Кислая
$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	Кислая
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	Кислая
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} \rightarrow S^0 + 4H_2O$	Кислая
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow H_2S + 4H_2O$	Кислая
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	Кислая
$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	Нейтральная (слабощелочная)
$MnO_4^- + 1\bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$	Щелочная
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	Кислая
$CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow CrO_2^- + 4OH^-$	Щелочная
$ClO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	Кислая
$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-$	Кислая
2. Полуреакции, описывающие действие восстановителей:	
$Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$	Кислая
$SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	Кислая
$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$	Щелочная
$S^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$	Кислая
$Br_2^0 + 6H_2O - 10\bar{e} \rightarrow 2BrO_3^- + 12H^+$	Кислая

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ВОДОРОД. ВОДА

Водород (лат. hydrogenium), символ H — первый химический элемент периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный номер водорода 1, относительная атомная масса 1,0079. В природе встречаются два стабильных изотопа водорода — ^1H (протий) и ^2H, или D (дейтерий), а также один радиоактивный — ^3H, или T (тритий). Искусственно может быть получен неустойчивый изотоп ^4H.

Водород — самый распространенный элемент в космосе. Примерно половина массы Солнца и звезд состоит из водорода. Он составляет также основную часть газов межзвездного пространства. В недрах звезд водород находится в виде протонов — ядер атомов ^1_1H и служит сырьем термоядерных реакций. В земной коре содержится 0,15% водорода по массе. Водород входит в состав основного вещества Земли — воды. Он содержится в целом ряде соединений, входящих в состав углей, нефти, природного газа, глины, а также всей биосферы — животных и растений. 16% всех атомов веществ Земли приходится на долю атомов водорода. В свободном виде содержится крайне редко — в основном в вулканических и других природных газах. Водорода в атмосфере Земли очень мало — 0,0001% по числу атомов.

В лабораторных условиях водород получают при взаимодействии цинка с разбавленной кислотой:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

или паров воды с раскаленными железными стружками:

$$4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

В промышленности водород чаще всего получают путем конверсии метана (основного вещества природного газа):

$$CH_4 + 2H_2O = 4H_2 + CO_2$$

В качестве побочного продукта значительные количества водорода образуются при газификации топлив. Так, при термическом разложении (пиролизе) нефти одним из продуктов является водород (с. 136). При газификации углей (обычно бурых) углерод реагирует с водой, образуя *«водяной газ»* — смесь водорода и оксида углерода (II):

$$H_2O + C = H_2 + CO$$

Водород также получают при коксовании углей, электролизе водных растворов кислот и щелочей.

Газообразный водород хранят и транспортируют в стальных баллонах зеленого цвета под большим давлением.

Некоторые физические свойства водорода представлены в таблице 15.

При обычных условиях водород — самый легкий газ, почти в 15 раз легче воздуха. Водород имеет очень высокую теплопроводность, сравнимую по значению с теплопроводностью большинства металлов. В атмосфере водорода нагретое тело остывает в 6 раз быст-

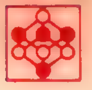


Таблица 15. Физические свойства водорода

$t_{кип}$ —252,6°C $t_{пл}$ —269,1°C Растворимость в воде при 25°C — 0,02% (по объему)	Плотность по воздуху 0,06952 Плотность по кислороду 0,06893 Плотность (г) при 25°C 0,0899 г/л Плотность (ж) при $t_{кип}$ 0,071 г/см^3

рее, чем на воздухе. Причина такой высокой теплопроводности кроется в очень большой средней скорости теплового движения легких молекул водорода. Растворимость водорода в некоторых металлах очень велика. Например, в одном объеме палладия растворяется до 900 объемов водорода. Это свойство водорода используется для создания водородных аккумуляторов.

Атом водорода состоит из одного *протона* (ядро) и одного *электрона*. Это простейший атом, не имеющий аналогов в периодической системе Д. И. Менделеева. Он способен терять электрон с образованием положительно заряженного *катиона* H^+ и в этом отношении сходен со щелочными металлами, которые также проявляют степень окисления +1. Однако катион H^+ представляет собой «голый» протон, в то время как ядра катионов щелочных элементов окружены электронными оболочками. Ион водорода имеет очень небольшой радиус — $0{,}53 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому в ходе химических реакций он легко проникает в электронные облака других атомов, причем химическая связь может быть ковалентной.

Будучи химически связанным, водород сохраняет способность притягиваться другими электроотрицательными атомами с образованием присущей только ему *водородной связи*. Атом водорода способен также и присоединять электрон, превращаясь в отрицательный ион — *анион* H^-. Электронная оболочка этого иона такая же, как у атома гелия He. В этом отношении он сходен с галогенами (с. 70), анионы которых имеют оболочки типа соседних благородных газов. Поэтому водород иногда относят не к I, а к VII группе таблицы Д. И. Менделеева.

Молекула водорода H_2 состоит из двух атомов, связанных ковалентно, т. е. путем обобществления электронов: $H\cdot + H\cdot = H:H$. Химическая активность молекулярного водорода в обычных условиях невысока. При высоких температурах он распадается (диссоциирует) на атомы, которые очень активны. Диссоциация происходит легче в присутствии катализаторов — платины и других благородных металлов. Атомный водород образуется при различных химических взаимодействиях, например при реакции цинка с соляной кислотой:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$$

Атомы водорода быстро реагируют между собой, соединяясь в молекулы. По этой причине в химии часто используют его в момент выделения (лат. in statu nascendi), т. е. в присутствии того вещества, с которым необходима реакция. В обычных условиях молекулярный водород взаимодействует лишь с наиболее активными элементами: со фтором взрывается даже в темноте и на холоде, с хлором реагирует на свету и при нагревании. При этом образуются галогеноводороды HX (X = Cl, Br, I, F):



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

С кислородом водород при нагревании образует воду:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

В процессе этой реакции выделяется значительное количество теплоты. Смесь двух объемов водорода с одним объемом кислорода при поджигании взрывается; она носит название гремучий газ. При повышенном давлении и температуре водород реагирует с азотом (с. 83):

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows \underset{\text{аммиак}}{2NH_3}$$

Эта реакция обратима. Аналогично протекает взаимодействие водорода с серой:

$$H_2 + S \rightleftarrows \underset{\text{сероводород}}{H_2S}$$

Со многими металлами водород вступает в реакцию при повышении температуры и давления с образованием гидридов. Со щелочными металлами получаются *солеобразные гидриды* (например, NaH). Здесь водород выступает в качестве окислителя. Во всех других случаях он *восстановитель*.

Водород входит в состав кислот и щелочей. Количество (концентрация) ионов водорода H^+ определяет кислотность среды и оказывает огромное влияние на ход многих химических и биологических процессов.

Как наиболее легкий из газов, водород служит для наполнения воздушных шаров (ранее и дирижаблей). Однако пожароопасность водородных летательных аппаратов резко ограничивает его применение как наполнителя. В ракетной технике водород используется как топливо при сгорании его в атмосфере кислорода. К числу наиболее перспективных применений водорода относится производство топливных элементов, в которых «горючее» (водород) подается в виде катионов через вещество (твердый электролит), способное пропускать ионы H^+. Водородное пламя используется в кислородно-водородных горелках для сварки и резки металлов. Области применения водорода весьма разнообразны, но все связаны с его восстановительными свойствами. Это производство аммиака и соляной кислоты, получение особо чистых металлов, органический синтез и т. д. Изотопы водорода дейтерий и тритий используются в термоядерной технике, призванной в будущем обеспечить человечество неисчерпаемой энергией.

Важнейшим химическим соединением водорода является *вода*. Вода (оксид водорода) содержит 88,6% кислорода и 11,4% водорода (по массе), что отвечает формуле H_2O.

Вода — наиболее распространенное соединение на Земле. Водная оболочка Земли — *гидросфера* — занимает около 71% земной поверхности. В связанном виде вода находится и в земной коре. Известно, что при плавлении 1 км^3 гранита может выделиться 26 млн. т воды. Вода играла и играет определяющую роль в геологической истории Земли, в формировании климата и погоды, в круговороте веществ, в физиологической и биологической сферах жизни. Физические свойства воды представлены в таблице 16.

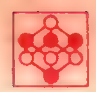


Таблица 16. **Физические свойства воды (при атмосферном давлении)**

$t_{кип}$ 100°C $t_{пл}$ 0°C Теплоемкость воды 4,184 кДж/(кг·К)	Относительная молекулярная масса 18,016 Плотность при 20°C 0,9982 г/см³ Теплоемкость льда при 0°C 2,038 кДж/(кг·К)

Вода — жидкость без цвета и запаха. Она имеет самую высокую теплоемкость среди жидкостей. Плотность воды в отличие от других жидкостей по мере охлаждения возрастает не монотонно, а имеет максимум при +4°С и затем несколько уменьшается. При замерзании плотность резко уменьшается и составляет для льда 0,91 г/см³. Теплота плавления льда аномально высока; например, она в 13,5 раз выше, чем у свинца.

Необычные свойства воды объясняются ее строением. Молекула воды нелинейна — угол между связями Н—О—Н равен 104°27′. Связи Н—О ковалентны, однако они полярны, т. е. некоторый положительный заряд несут атомы водорода, а отрицательный — атом кислорода. Вследствие этого связанный атом кислорода способен притягивать атом водорода соседней молекулы с образованием водородной связи, что существенно повышает общую энергию связи. Таким образом, молекулы в воде *ассоциированы*. В кристаллах льда водородные связи еще сильнее. В силу высокой полярности молекул H_2O вода является растворителем других полярных соединений, не имея себе равных.

Химические свойства воды также определяются ее составом и строением. Молекулу воды можно разрушить только энергичным внешним воздействием. Вода начинает заметно разлагаться только при 2000°С (термическая диссоциация) или под действием ультрафиолетового излучения (фотохимическая диссоциация). На воду действует также радиоактивное излучение. При этом образуются водород, кислород и *пероксид водорода* H_2O_2. Щелочные и щелочноземельные металлы разлагают воду с выделением водорода при обычной температуре, а магний и цинк — при кипячении. Железо реагирует с водяными парами при красном калении. Вода является одной из причин коррозии — ржавления металлов (с. 112). Благородные металлы с водой не реагируют.

Вода взаимодействует со многими неметаллами. Так, атомный кислород превращает воду в пероксид водорода:

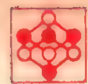
$$H_2O + O \rightarrow H_2O_2$$

Вода «горит» в струе фтора. Хлор при 100°С или на свету разлагает воду с выделением атомного кислорода:

$$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + O$$

Растворимые в воде солеобразующие оксиды, взаимодействуя с ней, дают кислоты и основания. Многие соли и некоторые другие вещества гидролизуются водой, например соли алюминия:

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$$
$$Al(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + H^+$$
$$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + H^+$$



ГАЛОГЕНЫ

Галогены (от греч. «хальс» — *соль* и «геннао» — *рождаю*) — химические элементы главной подгруппы VII группы периодической системы Д. И. Менделеева: фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At. Они относятся к неметаллам. В последнем электронном слое атомов галогенов находится 7 электронов (электронная конфигурация s^2p^5). Это обусловливает самое характерное свойство галогенов — присоединение электрона с образованием однозарядного аниона, имеющего оболочку ближайшего инертного элемента, например:

$$Cl + \bar{e} = Cl^-$$

Иначе говоря, *галогены являются окислителями*. Они соединяются с очень многими химическими элементами, образуя *галогениды*. Галогены реагируют с подавляющим большинством металлов и неметаллов непосредственно, за исключением кислорода, углерода, азота и благородных газов. Фтор реагирует даже с ксеноном. Связи галогенов с металлами главных подгрупп I и II групп носят преимущественно *ионный* характер, с остальными — в основном *ковалентный*. Физические свойства галогенов приведены в таблице 17.

В свободном состоянии галогены состоят из двухатомных молекул: F_2, Cl_2, Br_2, I_2. Астат — радиоактивный элемент, не имеющий долгоживущих изотопов, может быть получен только искусственно.

Физические свойства галогенов закономерно изменяются. От фтора к иоду растет плотность, увеличиваются размеры атомов, повышаются температуры кипения и плавления, усиливается окраска простых веществ.

В подгруппе с увеличением атомной массы окислительная способность свободного галогена падает (уменьшается электроотрицательность, см. табл. 17). Поэтому каждый предыдущий галоген вытесняет последующий из его соединений с металлами и водородом, например:

$$2KCl + F_2 = 2KF + Cl_2$$

Таблица 17. **Физические свойства галогенов**

Элемент, атомный номер	Относительная атомная масса	Конфигурация внешнего электронного слоя	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм	Электроотрицательность	Энергия ионизации, эВ
F, 9	18,9984	$2s^22p^5$	0,064	0,133	4,0	15,8
Cl, 17	35,453	$3s^23p^5$	0,099	0,181	3,0	13,07
Br, 35	79,904	$4s^24p^5$	0,114	0,196	2,8	11,844
I, 53	126,9045	$5s^25p^5$	0,133	0,220	2,5	10,45



Вследствие высокой активности галогены в природе встречаются только в связанном виде — в химических соединениях, главным образом в солях, которые и служат сырьем для их получения.

Химические свойства галогенов наиболее удобно рассмотреть на примере хлора.

Хлор (от греч. «хлорос» — *зеленый*) получил свое название в 1810 г., когда английский химик Г. Дэви впервые установил, что это простое вещество. В природе хлор широко распространен — 0,017% (по массе) в земной коре. Наиболее известные его минералы — галит $NaCl$ (поваренная соль, каменная соль), сильвин KCl, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др. Мировые запасы каменной соли в недрах Земли составляют $3{,}5 \cdot 10^{15}$ т. Очень много солей хлора растворено в гидросфере, особенно в морях и океанах.

При нормальных условиях газообразный хлор почти в 2,5 раза тяжелее воздуха (1 л Cl_2 весит 3,24 г). Хлор растворяется в воде с образованием желтоватой *хлорной воды*. Один объем воды поглощает около двух объемов хлора при комнатной температуре. Хлор очень ядовит, раздражает слизистые оболочки даже в очень малых концентрациях (0,001 мг на 1 л воздуха).

Хлор легко присоединяет электрон и образует хлориды со степенью окисления −1 ($NaCl$ и др.). Известны и положительные степени окисления хлора: +1, +3, +4, +6, +7, например: FCl, NCl_3, ClO_2, $KClO_3$, $KClO_4$. Хлор — сильный окислитель. Он непосредственно реагирует с металлами и неметаллами:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$
$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$

При взаимодействии хлора с водородом образуется хлороводород HCl:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

При обычных условиях реакция идет очень медленно, но при сильном нагревании или при освещении происходит взрыв. Природа этого процесса установлена немецким ученым В. Нернстом. Эта реакция — классический пример *неразветвленной цепной реакции*. При такой реакции молекула Cl_2 поглощает квант света и диссоциирует с образованием двух активных атомов:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet$$

Затем каждый такой атом реагирует с молекулой водорода:

$$H_2 + Cl\bullet = HCl + H\bullet$$

Образовавшийся атомный водород взаимодействует с новой молекулой Cl_2:

$$H\bullet + Cl_2 = HCl + Cl\bullet \text{ и т. д.}$$

$t_{кип}$, °C	$t_{пл}$, °C	Внешний вид
−188,13	−219,61	Бледно-желтый газ
−33,6	−100,98	Желто-зеленый газ
58,78	−7,2	Темно-бурая жидкость
184,35	113,5	Темно-серые кристаллы с металлическим блеском



Эта реакция протекает лавинообразно, что и приводит к взрыву.

Хлороводород — бесцветный газ с резким запахом. При нормальном давлении сжижается при $-84{,}8°C$, затвердевает при $-114{,}2°C$. Он несколько тяжелее воздуха: 1 л HCl имеет массу 1,64 г. Молекула HCl весьма прочна и распадается на хлор и водород лишь при 1500°C. Хлороводород хорошо растворим в воде (до 500 объемов на один объем воды) с образованием *соляной кислоты;* на влажном воздухе он дымит, образуя с парами воды капельки кислоты.

В отсутствие влаги хлороводород не слишком активен. При нагревании на воздухе до 400—500°C в присутствии хлорида меди (II) он горит:

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

В лабораторных условиях хлороводород получают взаимодействием сухой поваренной соли с концентрированной серной кислотой:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$$

Основной промышленный способ получения хлороводорода — прямой синтез из элементов. Сырьем служит хлор и водород, получаемые одновременно при электролизе (с. 104) раствора поваренной соли.

Хлороводород — важный продукт химической промышленности. Используют его главным образом для производства соляной кислоты.

Соляная кислота — раствор хлороводорода HCl в воде — одноосновная. Это бесцветная жидкость с резким запахом HCl; техническая кислота обычно окрашена примесями в желтый цвет. Максимальная концентрация соляной кислоты — 36% HCl, плотность $\rho = 1{,}18$ г/см^3. Соляная кислота — одна из самых сильных кислот. Она энергично реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, образуя хлориды, например:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

С сильными окислителями соляная кислота ведет себя как восстановитель:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Эта реакция может служить для получения хлора в лабораторных условиях.

Соляная кислота нейтрализует основания с образованием солей:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

При взаимодействии с солями слабых кислот вытесняет последние:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Соляная кислота — типичный представитель галогеноводородных кислот. Она является одним из важнейших продуктов химической промышленности. Из-за высокой химической активности соляную кислоту хранят и перевозят в стальных сосудах, покрытых



изнутри специальной резиновой пленкой (гуммированных), или в стеклянных бутылях.

По сравнению с хлором **фтор** гораздо более активен. Он реагирует почти со всеми химическими элементами, со щелочными и щелочноземельными металлами даже на холоде. Некоторые металлы (Mg, Al, Zn, Fe, Cu, Ni) на холоде устойчивы к действию фтора из-за образования пленки фторидов. Фтор — самый сильный окислитель из всех известных элементов. Он единственный из галогенов не способен проявлять положительные степени окисления. При нагревании фтор реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом и платиной. Фтор образует ряд соединений с кислородом, причем это единственные соединения, в которых кислород электроположителен (например, фторид кислорода OF_2). В отличие от оксидов эти соединения называют *фторидами кислорода*.

Вода горит в струе фтора бледно-фиолетовым пламенем:

$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2$$

Фтор взаимодействует даже с некоторыми благородными газами с образованием солеобразных фторидов (например, XeF_4).

Бром в отличие от хлора и иода проявляет максимальную положительную степень окисления +5 (например, $KBrO_3$). Бром непосредственно реагирует со многими элементами, наиболее энергично с алюминием:

$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$$

Бром чрезвычайно ядовит. Жидкий бром вызывает тяжелые ожоги. В лаборатории обычно применяют его раствор в воде — *бромную воду*.

Кристаллический **иод** при нагревании и нормальном давлении переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. Этот процесс называется *возгонкой* или *сублимацией*. Этим свойством иода пользуются для его очистки. В воде иод растворим плохо (в 1 л H_2O всего 0,34 г иода). Такой раствор называется *иодной водой*. Гораздо лучше иод растворим в органических растворителях. Спиртовой раствор иода применяется как антисептическое кровоостанавливающее средство.

Иод может находиться в степени окисления +1. Он в состоянии образовывать ионные соединения, например $I^+NO_3^-$.

Бромоводород и иодоводород во многом схожи с хлороводородом. При растворении в воде они образуют сильные кислоты HBr и HI. От хлора к иоду восстановительные свойства галогеноводородных кислот усиливаются.

Фтороводород в отличие от других галогеноводородов при растворении в воде образует более слабую *плавиковую* кислоту (до 10% HF). Меньшая активность плавиковой кислоты связана с образованием ассоциированных молекул H_2F_2 за счет водородных связей. Однако в некоторых случаях плавиковая кислота вступает в реакции, не характерные для других галогеноводородов. Так, она разъедает стекло, взаимодействуя с кремнеземом:

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Хранят плавиковую кислоту в полиэтиленовой или тефлоновой посуде. При попадании на кожу плавиковая кислота вызывает



долго не заживающие язвы, очень ядовита. В смеси с серной кислотой она применяется для вскрытия редкометаллических руд.

Соли галогеноводородных кислот — *фториды, хлориды, бромиды и иодиды* — находят самое разнообразное применение.

Соли брома и иода широко применяются в фармацевтике.

Оксиды хлора, брома и иода при взаимодействии с водой образуют кислородсодержащие кислоты, например:

$$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HClO_4$$

Аналитически ионы галогенов можно определить по характерным качественным реакциям. Так, при взаимодействии растворов галогенидов (кроме фторидов) с нитратом серебра образуются нерастворимые осадки, например:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

AgCl — белый осадок, AgBr — светло-желтый, AgI — желтый. Хлорная вода окисляет ион Br^- до свободного брома с характерным желто-бурым окрашиванием. Иод определяют по характерной реакции с крахмалом, сопровождающейся синим окрашиванием. Хлорная вода окисляет иодид-анион до свободного иода с окрашиванием раствора в красно-фиолетовый цвет.

ПОДГРУППА КИСЛОРОДА

Главная подгруппа VI группы периодической системы Д. И. Менделеева, называемая также *подгруппой кислорода*, состоит из пяти элементов: кислорода O, серы S, селена Se, теллура Te и полония Po (последний радиоактивен). Наружные электронные слои их атомов содержат 6 электронов и имеют конфигурацию s^2p^4. Главная особенность этих элементов — способность присоединять два электрона с образованием восьмиэлектронного слоя ближайшего инертного элемента, т. е. проявление степени окисления −2:

$$O + 2\bar{e} \rightarrow O^{-2}$$

Помимо этого, данные элементы способны проявлять и положительные степени окисления вплоть до +6, за исключением кислорода (только до +2). Элементы подгруппы кислорода относятся к неметаллам. Физические свойства простых веществ приведены в таблице 18.

Как видно из таблицы 18, физические свойства элементов закономерно изменяются с увеличением атомной массы: усиливается окраска, увеличиваются температуры плавления и кипения. Серу, селен и теллур часто называют *халькогенами*.

Важнейший элемент этой подгруппы — кислород.

Кислород (лат. oxygenium) в природе имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O, среднее содержание которых 99,759, 0,03 и 0,204% от общего числа атомов кислорода соответственно. В свободном состоянии встречается в виде двух аллотропных модификаций — кислорода и озона.



Таблица 18. **Физические свойства элементов главной подгруппы VI группы**

Элемент, атомный номер	Относительная атомная масса	Электронная конфигурация наружного слоя	Состояние при нормальных условиях	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
O, 8	15,9994	$2s^22p^4$	Бесцветный газ	−218,7	−181,3
S, 16	32,064	$3s^23p^4$	Твердое вещество желтого цвета	119,3	444,6
Se, 34	78,96	$4s^24p^4$	Серое кристаллическое вещество	217	685
Te, 52	127,60	$5s^25p^4$	Серебристо-белое кристаллическое вещество	449,9	990

Аллотропия — способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся либо числом атомов в молекуле, либо строением.

Кислород относится к первой категории аллотропных элементов. Кислород в нормальных условиях — газ без цвета и запаха, озон — газ с характерным резким, но приятным запахом.

Кислород на нашей планете играет исключительно важную роль. Вместе с азотом и незначительным количеством других газов свободный кислород образует атмосферу Земли (23,15% по массе, или 20,95% по объему, всего $1{,}5 \cdot 10^{18}$ кг кислорода). В гидросфере содержится $1{,}5 \cdot 10^{16}$ кг растворенного кислорода (т. е. 1% от атмосферного). Запасы связанного кислорода в гидросфере исключительно велики (с. 68). В земной коре 58% атомов — это атомы связанного кислорода (47,0% по массе).

Практически весь свободный кислород Земли возник и сохраняется в результате процесса фотосинтеза:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{свет}]{\text{хлорофилл}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Процессы дыхания, горения и гниения связывают атмосферный кислород. Указанная выше реакция идет в обратном направлении с выделением теплоты. Сочетание процессов фотосинтеза и связывания кислорода составляет круговорот кислорода в природе.

Ядро атома кислорода содержит 8 протонов; 8 электронов его атома располагаются на электронных слоях: 2 электрона на $1s^2$-орбитали и 6 на наружном слое (конфигурация $2s^22p^4$). Отрыв электронов требует очень большой энергии: только фтор способен окислить кислород с образованием дифторида кислорода OF_2. Во всех остальных случаях степень окисления кислорода −2. Молекула кислорода двухатомна. Замечательной особенностью молекулы O_2 является наличие двух неспаренных электронов: это приводит к *парамагнетизму* кислорода, т. е. свойству молекул ориентироваться в направлении магнитного поля. Структура молекулы кислорода следующая:



$$:\ddot{O}:\ddot{O}:$$

Кислород малорастворим в воде (5 объемов в 100 объемах воды), но все же лучше, чем другие газы атмосферы, поэтому вода обогащается кислородом. Плотность кислорода при нормальных условиях $\rho = 42,897$ г/л. При $-182,9°C$ кислород конденсируется в бледно-голубую жидкость ($\rho = 1,13$ г/см^3), а при $-218,7°C$ образует синие кристаллы.

В промышленности жидкий кислород получают сжижением воздуха с помощью холодильных машин. От азота жидкий кислород можно отделить путем испарения азота за счет разницы в температурах кипения (у азота она ниже).

В лабораторных условиях кислород получают разложением перманганата калия при нагревании:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Для этой цели используют также сурик Pb_3O_4, оксид ртути HgO, бертолетову соль $KClO_3$, селитру KNO_3.

Кислород выделяется при разложении пероксида водорода (особенно бурно в присутствии катализаторов — платины, солей железа и др.):

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 3400 \text{ кДж/кг}$$

Это явление объясняется тем, что *в пероксидах имеется связь O—O*, поэтому все они легко отщепляют кислород:

$$4KO_2 + 2H_2O = 4KOH + 3O_2$$

Данная реакция служит для обеспечения космонавтов кислородом (например, на кораблях «Восток» и «Восход»). Выделяющийся при дыхании оксид углерода (IV) одновременно поглощается щелочью:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Суммарный процесс, поддерживающий кислородную атмосферу в кабине космического корабля, выражается уравнением:

$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$$

Кислород — активный неметалл. Известны его соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. С галогенами, криптоном, ксеноном, золотом и платиновыми металлами он непосредственно не реагирует, и их соединения получают косвенным путем. Со всеми остальными элементами кислород соединяется непосредственно. Эти процессы обычно сопровождаются выделением теплоты (экзотермичны). При одновременном выделении энергии в виде теплоты и света процесс окисления называется *горением*.

Наиболее активно окисляются щелочные и щелочноземельные металлы, причем образуются оксиды:

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

Некоторые металлы в обычных условиях окисляются лишь с поверхности (например, хром или алюминий). Образующаяся пленка оксида препятствует дальнейшему взаимодействию. Повышение температуры и уменьшение размеров частиц металла всегда ускоряют окисление. Так, железо в нормальных условиях окисляется медленно. При температуре же красного каления (400°С) железная проволока горит в кислороде:

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

Тонкодисперсный железный порошок (*пирофорное железо*) самовоспламеняется на воздухе уже при обычной температуре.

При нагревании сера, углерод и фосфор горят в кислороде. Взаимодействие кислорода с азотом начинается лишь при 1200°С или в электрическом разряде:

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

О реакции кислорода с водородом рассказывается на странице 68.

Водородные соединения горят в кислороде, например:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O \text{ (при избытке } O_2\text{)}$$
$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O \text{ (при недостатке } O_2\text{)}$$
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Последняя реакция — основной процесс сгорания природного газа.

Кислород находит самое разнообразное применение: при выплавке чугуна и стали (дутье), при обжиге сульфидных руд в производстве цветных металлов, в ацетиленовых горелках ($t = 3000$°С). Жидкий кислород — окислитель топлива в ракетных двигателях. Кислород применяется в медицинской практике и различных химических производствах. Соединения кислорода — оксиды металлов — составляют основу современных неорганических материалов для электронной техники.

Остальные *элементы подгруппы кислорода* в значительной мере отличаются от него по свойствам. Главное их отличие состоит в способности проявлять положительные степени окисления, вплоть до +6, за счет отдачи электронов наружного электронного слоя. Важнейшим элементом среди них (и наиболее типичным) является **сера**. Природная сера (лат. sulfur) состоит из четырех стабильных изотопов: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%), ^{36}S (0,02%). Русское название элемента происходит от древнеиндийского (санскритск.) «сира» — светло-желтый. В номенклатуре химических соединений производные серы часто обозначаются приставкой «тио» (от греч. «тейон» — *божественный*).

Сера — очень распространенный элемент: земная кора содержит 0,047% серы по массе, а Земля в целом — 0,7%. Главная масса серы находится в глубинах Земли, в ее мантии, между корой и ядром на глубине 1200—1300 км. Здесь залегает мощный слой сульфидов металлов. В земной коре встречается как свободная (самородная) сера, так и сульфидные руды: пирит FeS_2, медный колчедан (халькопирит) $CuFeS_2$, галенит (свинцовый блеск) PbS, цинковая



обманка (сфалерит) ZnS. Большие количества серы содержатся в залежах нерастворимых сульфатов: гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрита $CaSO_4$ и барита $BaSO_4$. В морской воде растворены сульфаты магния, натрия и калия. В вулканических газах обнаруживают сероводород H_2S и оксид серы (IV) SO_2.

Круговорот серы в природе поддерживается микроорганизмами. При их участии сульфиды окисляются до сульфатов, сульфаты поглощаются живыми организмами, где сера восстанавливается и входит в состав белков. При гниении отмерших организмов сера возвращается в круговорот.

Молекула серы при обычных условиях и до 150°C состоит из 8 атомов, соединенных в виде кольца (типа короны). В парах серы при $t_{кип} = 444{,}6°C$ присутствуют также молекулы S_6, S_4 и S_2, причем с повышением температуры многоатомные молекулы распадаются и при 900°C существуют лишь молекулы S_2. При дальнейшем нагревании они диссоциируют на атомы. При этом окраска паров серы изменяется от оранжевой до бесцветной. Это объясняется тем, что сера относится к числу элементов, проявляющих аллотропию. Молекулы серы при комнатной температуре образуют кристаллы ромбической α-S ($\rho = 2{,}07$ г/см^3). При 95,5°C α-S превращается в моноклинную β-S ($\rho = 1{,}96$ г/см^3). β-S плавится при 119,3°C. Расплавленная сера при 187°C становится очень вязкой и при этом темнеет. Считают, что при этом кольца S_8 разрываются и происходит полимеризация:

$$nS_8 \rightarrow (S_8)_n$$

Образуются спиралевидные длинные молекулы (до 10 000 атомов серы). При дальнейшем нагревании вязкость расплава уменьшается, так как длинные цепи рвутся на более короткие. При быстром охлаждении такого расплава, например при выливании расплава серы (200—300°C) в холодную воду, атомы серы не образуют кристаллы α-S. Вместо этого получается пластическая сера — очень эластичный материал, способный растягиваться в 10 раз по длине. Однако через несколько дней такая метастабильная (неустойчивая) пластическая сера переходит в хрупкую кристаллическую α-S.

Сера нерастворима в воде, но немного растворяется в бензине, спирте и других органических растворителях. Она хорошо растворима в жидком сероуглероде CS_2 и тетрахлориде олова $SnCl_4$. Теплоту и электричество проводит плохо. Она типичный диэлектрик (изолятор). При трении о кожу сера заряжается отрицательно.

Ядро атома серы содержит 16 протонов. Из 16 электронов атома 10 находятся на внутренних слоях и образуют оболочку типа неона (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6$). Наружный слой электронной оболочки атома серы содержит 6 электронов. При взаимодействии с электроположительными элементами сера способна принимать недостающие до восьмиэлектронного слоя 2 электрона, проявляя, как и кислород, степень окисления -2. Но благодаря большому радиусу и меньшей энергии связи наружных электронов сера (а также селен и теллур) способна отдавать электроны, проявляя степень окисления от $+2$ до $+6$.

Среди металлов лишь золото, платина и рутений при любых условиях устойчивы по отношению к сере. При комнатной темпера-



туре сера окисляет щелочные и щелочноземельные металлы, медь, серебро и ртуть с образованием сульфидов. При поджигании магниевой стружкой смесь порошков алюминия и серы бурно реагирует:

$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

(роль катализатора может выполнить и небольшое количество теплой воды).

Из неметаллов только азот и иод не реагируют с серой непосредственно. С кислородом, хлором и бромом реакция идет при нагревании. Сжигание серы на воздухе приводит к образованию *оксида серы (IV)*:

$$S + O_2 = SO_2$$

Оксид серы (VI) образуется в заметных количествах только в присутствии платины или оксида ванадия (V) V_2O_5. С водородом сера реагирует при нагревании:

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S$$

Эта реакция обратима, причем до 350°С равновесие сдвинуто вправо, а при более высоких температурах сероводород разлагается. При взаимодействии фтора с серой получается газообразный и химически инертный гексафторид SF_6. Все остальные галогениды серы — ядовитые жидкости, легко разрушающиеся водой. Фосфор образует с серой сульфиды P_2S_3 и P_2S_5 (при нагревании без доступа воздуха). Углерод при 800—900°С дает с серой сероуглерод CS_2 (аналог оксида углерода (IV) CO_2).

Элементарная сера — восстановитель. Она реагирует с такими сильными окислителями, как HNO_3, $KClO_3$, $KMnO_4$ и т. п.:

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

Для серы характерны окислительно-восстановительные реакции, при которых степень ее окисления изменяется по цепочке −2, 0, +4, +6:

$$H_2\overset{-2}{S} \leftrightarrow S^0 \leftrightarrow \overset{+4}{S}O_2 \leftrightarrow \overset{+6}{S}O_3$$

и сульфиды; H_2SO_3 и сульфиты; H_2SO_4 и сульфаты

Атомы серы в разных степенях окисления способны реагировать между собой, например:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$
$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ содержит один атом серы формально в степени окисления +6, а другой — в степени −2:

```
Na—O
     \
      S═O
     / ↓
Na—O   S
```



Фактически связь сера — сера носит донорно-акцепторный характер. Строение иона $[S_2O_3]^{2-}$ таково, что три атома кислорода и один атом серы образуют пирамиду, в центре которой находится второй атом серы. Эту пирамиду можно рассматривать как искаженный тетраэдр — аналог иона SO_4^{2-}, в котором один из атомов кислорода заменен на атом серы. Свободная *тиосерная кислота* неустойчива, но раствор ее может быть получен в безводном эфире из H_2S и SO_3:

$$H_2S + SO_3 \xrightarrow{\text{эфир}} H_2S_2O_3$$

Для соединений серы характерна способность к образованию связи между атомами серы (ср. аналогичные пероксиды). При этом образуются полисульфиды:

$$Na_2S + nS = Na_2S_{n+1} \quad (n \text{ от 1 до 8})$$

Одним из таких полисульфидов является пирит FeS_2.

Сера применяется главным образом для производства серной кислоты H_2SO_4 — одного из основных продуктов химической промышленности. Примерно четверть мирового производства серы идет на получение гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$, необходимого для получения бумаги. Сера также применяется для вулканизации каучука в производстве резины, для производства спичек, ядохимикатов и в других областях органического синтеза.

Важнейшее соединение серы — *серная кислота* H_2SO_4. Это сильная двухосновная кислота, отвечающая степени окисления серы +6. Безводная серная кислота — вязкая, маслообразная, бесцветная жидкость, $\rho = 1{,}9203$ г/см^3, $t_{пл} = 10{,}45°C$, $t_{кип} = 296{,}2°C$. Серная кислота образуется при взаимодействии оксида серы (VI) SO_3 с водой:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Серная кислота смешивается с водой в любых отношениях, причем растворение идет с большим выделением теплоты. При приготовлении растворов серной кислоты ее *всегда приливают к воде*, а не наоборот, во избежание разбрызгивания из-за вскипания воды (при попадании на кожу H_2SO_4 вызывает тяжелые ожоги). Благодаря более высокой температуре кипения по сравнению с другими сильными кислотами серная кислота при нагревании вытесняет их из солей:

$$H_2SO_4 + 2KNO_3 = K_2SO_4 + 2HNO_3$$

Газообразные HCl и HF выделяются уже при комнатной температуре:

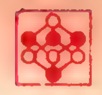
$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

Таким образом, серная кислота позволяет получать другие кислоты из их солей.

В водных растворах серная кислота диссоциирует ступенчато, с образованием двух типов анионов: гидросульфат- и сульфат-ионов:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$



При взаимодействии с основаниями получаются соответственно кислые (*гидросульфаты*) и средние (*сульфаты*) соли:

$$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$$
$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода (кроме свинца):

$$\overset{0}{Zn} + H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Zn}SO_4 + H_2\uparrow$$

Свинец не растворяется в разбавленной кислоте из-за образования пленки малорастворимого сульфата $PbSO_4$. В концентрированной серной кислоте этот сульфат (как и многие другие труднорастворимые сульфаты) растворим — реакция идет с образованием гидросульфата:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

С большинством металлов концентрированная серная кислота реагирует как окислитель:

$$\overset{0}{Cu} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Cu}SO_4 + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O$$

Железо не реагирует с концентрированной H_2SO_4 из-за появления защитной пленки оксида железа (III). Это позволяет хранить и транспортировать концентрированную кислоту в стальных цистернах (наиболее устойчивы кремнийсодержащие стали).

Окислительные свойства серной кислоты проявляются и при взаимодействии с другими восстановителями (S, C, H_2S, HBr, HI и т. д.):

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Сильные восстановители могут превратить H_2SO_4 не только в $\overset{+4}{S}O_2$, но и в серу $\overset{0}{S}$ или сероводород $H_2\overset{-2}{S}$.

Соли серной кислоты — *сульфаты* — находят разнообразное применение. Особенно интересны двойные сульфаты — квасцы (например, $K[Al(SO_4)_2]$. Кристаллы квасцов построены так, что один из металлов (трехвалентные хром, алюминий, железо) образует вместе с кислотным остатком комплексный анион $[Me(SO_4)_2]^-$, занимающий определенное место в кристаллической решетке. При растворении в воде квасцы диссоциируют на одно- и трехвалентные катионы и сульфат-анионы, т. е. ведут себя как растворы смеси сульфатов:

$$K[Al(SO_4)_2] \rightleftarrows K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{-2}$$

Производство серной кислоты рассмотрено подробно на странице 209.

Серная кислота применяется для производства удобрений (~40% всей кислоты), других кислот, взрывчатых веществ, в гидрометаллургии, в производстве искусственного волокна, в качестве электролита в аккумуляторах.

В отличие от оксида серы (VI) SO_3 оксид серы (IV) SO_2 образует слабую, нестойкую *сернистую кислоту*, существующую только в растворе:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$



При кипении раствора сернистая кислота полностью разлагается. Сернистая кислота, как и серная, двухосновна и образует два ряда солей (гидросульфиты и сульфиты), используемые для отбелки тканей, бумаги и т. д. Сернистый газ SO_2, образующийся при обжиге сульфидных руд, служит сырьем для производства серной кислоты.

Сернистый газ используется для уничтожения вредных насекомых и микроорганизмов (окуривание серой). Очистка промышленных газов от SO_2 необходима с санитарной точки зрения, так как сернистый газ отравляет атмосферу. Проблема защиты окружающей среды не в последнюю очередь связана с ликвидацией выбросов SO_2 в атмосферу.

ПОДГРУППА АЗОТА

Главная подгруппа V группы периодической системы Д. И. Менделеева включает пять элементов: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьму Sb и висмут Bi. Каждый из этих элементов на наружном слое имеет 5 электронов (конфигурация s^2p^3). С увеличением атомного номера свойства элементов этой подгруппы закономерно изменяются: увеличивается плотность, усиливается окраска, уменьшается электроотрицательность. Азот и фосфор — типичные неметаллы, висмут имеет больше металлических свойств. Мышьяк и сурьма занимают промежуточное положение. Многие их соединения обладают полупроводниковыми свойствами. Физические свойства элементов приведены в таблице 19.

Таблица 19. **Физические свойства элементов подгруппы азота**

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	Атомный радиус, нм	Плотность, г/см^3	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Состояние при нормальных условиях
N	7	14,0067	0,071	1,0	−210	−195,5	Бесцветный газ
P	15	30,9798	0,131	1,82 (бел.) 2,20(кр.)	44,2	257	Твердое кристаллическое вещество белого или красного цвета
As	33	74,9216	0,148	1,97 (жел.) 5,72 (сер.)	817 (36 × × 10^8 Па)	615	Твердое вещество желтого или серого цвета
Sb	51	121,75	0,161	6,7	631	1635	Кристаллическое вещество с металлическим блеском
Bi	83	208,9804	0,182	9,8	271	155	Мягкий серый металл

Азот (лат. nitrogenium) в свободном состоянии — газ без цвета и запаха, состоящий из двухатомных молекул N_2. Природный азот — смесь двух стабильных изотопов: ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%).



Азот — основной компонент атмосферы Земли (78,09% по объему, или 75,6% по массе, всего около $4 \cdot 10^{15}$ т). В космосе он занимает четвертое место вслед за водородом, гелием и кислородом. Свободный азот вместе с аммиаком NH_3 и хлоридом аммония NH_4Cl присутствует в вулканических газах. Органические соединения азота содержатся в нефти и угле. В живых организмах его до 0,3% в виде соединений. Присутствие связанного азота в почве — обязательное условие земледелия. Растения, получая азот из почвы в виде минеральных солей, используют его для синтеза белков, витаминов и других жизненно важных веществ.

Помимо атмосферного азота, природные источники этого элемента ограничены всего двумя минеральными месторождениями — чилийской ($NaNO_3$) и индийской (KNO_3) селитрой.

Свободный азот несколько легче воздуха. Он плохо растворим в воде (~ 2 объема N_2 на 100 объемов воды). Прочность молекулы азота N_2 велика. Даже при 3300°С только одна из тысяч молекул N_2 распадается на атомы. Поэтому свободный азот в обычных условиях инертен к подавляющему большинству веществ. Для того чтобы азот вступил в химическую реакцию, требуется предварительная активация его молекул путем нагревания, облучения, действия катализатора или другими способами. Из металлов свободный азот реагирует в обычных условиях только с литием, образуя нитрид:

$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

С натрием, кальцием и магнием реакция идет только при нагревании.

С кислородом азот взаимодействует только в электрической дуге (или при грозовом разряде в атмосфере):

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

С водородом реакция идет при нагревании под давлением и в присутствии катализатора:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Пропуская азот через раскаленный кокс, можно получить циан (дициан) — соединение азота с углеродом $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$. С другими неметаллами (кроме бора) свободный азот не реагирует. Причина инертности молекулярного азота — крайне прочная ковалентная связь, осуществляемая тремя парами электронов:

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \longrightarrow :N\vdots\vdots N: \quad \textit{или} \quad N{\equiv}N$$

Атомный азот — активный неметалл. Его электроотрицательность (3,0) уступает только кислороду и фтору. Электронная конфигурация азота $1s^22s^22p^3$ предполагает возможность широкой вариации степени окисления от -3 до $+5$.

С водородом азот образует два соединения: аммиак NH_3 и гидразин N_2H_4 ($H_2N{-}NH_2$). Последний может быть получен при окислении аммиака гипохлоритом натрия:

$$2NH_3 + NaClO = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$



Аммиак — важнейшее соединение азота. В обычных условиях бесцветный газ, легче воздуха, с резким запахом и едким вкусом. Аммиак сжижается при −33,35°C и затвердевает при −77,7 °C. При давлении $9 \cdot 10^5$ Па аммиак сжижается уже при комнатной температуре. Хорошо растворим в воде (700 объемов в одном объеме H_2O), в спиртах, бензоле, ацетоне.

○ H
● N
10

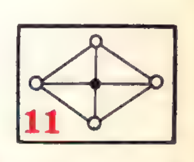
Молекула аммиака имеет форму пирамиды, в основании которой лежит треугольник из атомов водорода, а в вершине — атом азота (10).

Молекула NH_3 поляризована — общие электронные пары сдвинуты к атому азота. Кроме этого, у атома азота остается неподеленная пара электронов $\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H : N : \\ \cdot\cdot \\ H \end{array}$. Это дополнительно увеличивает полярность и обусловливает многие свойства аммиака. С полярностью молекул NH_3 связана легкость его сжижения (за счет притяжения разноименно заряженных частей соседних молекул). По этой же причине аммиак имеет высокую теплоту парообразования — 23,37 кДж/моль. Жидкий аммиак, подобно воде, хороший растворитель ионных соединений. Молекулы в жидком аммиаке ассоциированы за счет образования водородных связей.

Молекула аммиака способна к *структурной инверсии*, т. е. атом азота постоянно перемещается перпендикулярно плоскости основания пирамиды, оказываясь то над ней, то под ней. Эта инверсия сопровождается излучением в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ), что послужило основой для создания мазера — генератора излучения, аналогичного лазеру.

Аммиак — очень реакционноспособное вещество. Для него характерны реакции окисления и присоединения (благодаря неподеленной паре электронов). Типичный пример такой реакции — образование иона *аммония* путем присоединения иона водорода к молекуле NH_3:

$$\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N: \\ | \\ H \end{array}\right] + H^+ = \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N\rightarrow H \\ | \\ H \end{array}\right]^+$$



Строение иона аммония показано на рисунке (11) (правильный тетраэдр). Все связи N—H равноценны и ковалентны. Этот тип связи назван *донорно-акцепторным*. Атом азота — донор (дающий пару электронов), ион водорода — акцептор.

При растворении аммиака в воде образуется гидроксид аммония:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Этот раствор обладает щелочными свойствами (подобно щелочам NaOH и KOH). Ион аммония — аналог ионов щелочных металлов.



При нейтрализации раствора аммиака кислотами образуются растворы солей аммония:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

С галогеноводородами реагирует и сухой аммиак с образованием галогенидов аммония, например хлорида аммония (нашатырь):

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Аммиак — сильный восстановитель. При нагревании с хлором, бромом, пероксидом водорода образуется свободный азот:

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$
$$2NH_3 + 3H_2O_2 = N_2 + 6H_2O$$

В кислороде аммиак горит:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

В присутствии катализатора (сплав платины с родием) окисление идет дальше:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

В промышленности аммиак получают прямым синтезом из азота и водорода (с. 210). Аммиак идет главным образом на производство азотной кислоты и азотных удобрений — нитрата аммония NH_4NO_3 и карбамида (мочевины) $(NH_2)_2CO$.

В кислородных соединениях азот проявляет степень окисления от +1 до +5. Оксид азота (I) N_2O и оксид азота (II) NO — бесцветные газы, оксид азота (III) N_2O_3 — синяя жидкость, оксид азота (IV) NO_2 — бурый газ, оксид азота (V) N_2O_5 — прозрачные бесцветные кристаллы.

Строение оксидов азота различно. Например, молекула N_2O имеет линейное строение $:\ddot{N} \rightleftharpoons N = \ddot{O}:$. В нем азот находится формально в двух разных степенях окисления: +5 и −3. Фактически одна из связей между атомами азота донорно-акцепторная. Молекулы NO и NO_2 имеют неспаренный электрон и способны образовывать катионы NO^+ (*нитрозоний*) и NO_2^+ (*нитроний*). Соответственно образуются соли, например перхлораты $NO^+ClO_4^-$. В молекуле N_2O_3 один из атомов азота имеет степень окисления +2, а другой +4, причем неспаренные электроны оксидов NO и NO_2 образуют ковалентную связь $O_2N:NO$. Эти оксиды склонны к димеризации: $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$.

Оксиды N_2O и NO не реагируют с водой и щелочами. N_2O_3, взаимодействуя с водой, образует слабую, неустойчивую *азотистую* кислоту HNO_2. Ее соли — *нитриты* — устойчивы.

Важнейшее кислородное соединение азота — *азотная кислота* HNO_3. Это сильная одноосновная кислота. Степень окисления азота в ней +5. Ей соответствует оксид азота (V) N_2O_5. В свободном состоянии кислота HNO_3 — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. В небольших количествах она образуется при грозовых разрядах, присутствует в дождевой воде. Плотность безводной кислоты — 1,52 г/см^3. Она кипит при 84°С с разложением, замерзает при



—41,15°C. Кислота смешивается с водой в любых отношениях. Получить безводную кислоту перегонкой растворов нельзя из-за образования *азеотропной* (нераздельно кипящей) смеси (69% HNO_3 + + 31% H_2O). Концентрированную HNO_3 получают перегонкой с серной кислотой, безводную — вымораживанием. Чистая HNO_3 устойчива лишь в твердом виде. В расплавленном состоянии она частично разлагается:

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2O + N_2O_5$$

Под действием света азотная кислота разлагается с выделением NO_2, приобретая бурый цвет:

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

Азотная кислота — сильный окислитель. При взаимодействии с металлами только часть ее расходуется на образование соответствующей соли — нитрата, другая же часть выступает как окислитель, восстанавливаясь в зависимости от природы металла и концентрации кислоты до NO_2, NO, N_2 и даже NH_3:

$$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$3Zn + 8HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$5Zn + 12HNO_3 = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Разбавление ↓

Реакции приведены в порядке уменьшения концентрации кислоты.

Концентрированная азотная кислота окисляет неметаллы до высших степеней окисления:

$$P + 5HNO_3 = HPO_3 + 5NO_2 + 2H_2O$$
$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$

Не подвергаются действию HNO_3 только золото, платина, родий, рутений, иридий и тантал. Концентрированная кислота пассивирует алюминий, железо и хром из-за образования нерастворимых пленок оксидов:

$$2Al + 6HNO_3 = Al_2O_3 + 6NO_2 + 3H_2O$$

Поэтому транспортируют и хранят азотную кислоту в стальных цистернах.

Концентрированная азотная кислота окисляет соляную:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

Смесь HNO_3 и HCl (1 : 3) называется *царской водкой*. Это еще более сильный окислитель. Она растворяет даже золото. Многие органические вещества — бумага, солома, хлопок, скипидар — энергично окисляются азотной кислотой, вплоть до загорания. Соли азотной кислоты — *нитраты*.

В промышленности азотную кислоту получают окислением аммиака (с. 210):

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[Pt]{900^\circ C} 4NO + 6H_2O$$

$$\begin{array}{l} \rightarrow 2NO + O_2 \xrightarrow[40\,°C]{51\cdot 10^6\ Па} 2NO_2 \\ 3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO \end{array}$$

Главный потребитель азотной кислоты — химическая промышленность: производство удобрений, красителей, синтетических волокон, пластмасс, взрывчатых веществ и т. д.

Фосфор (лат. phosphorus) — один из наиболее распространенных элементов в земной коре (0,093% по массе). Известен его единственный стабильный изотоп ^{31}P. В свободном состоянии в природе фосфор не встречается из-за высокой химической активности. В связанном виде он входит в состав около 200 минералов, главным образом апатитов $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, F, OH)_2$ и фосфоритов $Ca_3(PO_4)_2$. Большие запасы апатитов в СССР находятся на Кольском полуострове. Организм человека содержит около 1,5 кг фосфора, преимущественно в костной ткани.

Фосфор образует целый ряд аллотропных модификаций. Главные из них — белый, красный и черный фосфор. Физические свойства аллотропных модификаций фосфора приведены в таблице 20. При высоких давлениях можно получить еще несколько аморфных модификаций фосфора.

Таблица 20. **Физические свойства фосфора**

Аллотропная модификация	Плотность, г/см³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Внешний вид и характерные признаки
Белый	1,73	44,1	280,5	Белый кристаллический порошок, ядовит, самовозгорается на воздухе. При 280—300°C переходит в красный
Красный	2,3	590	Возгоняется около 400°C	Красный кристаллический или аморфный порошок, неядовит. При 220°C и $12\cdot 10^8$ Па переходит в черный фосфор. Загорается на воздухе только при поджигании
Черный	2,7	При нагревании переходит в красный фосфор		Графитоподобная структура. При нормальных условиях — полупроводник, под давлением проводит электрический ток как металл

Наружный электронный слой атома фосфора содержит 5 электронов ($3s^2 3p^3$). В соединениях соответственно проявляются степени окисления +5, +3 и −3. Высокие степени окисления предопределяют преимущественно ковалентный тип связи фосфора с другими элементами. В воде фосфор не растворяется и с ней не реагирует. На воздухе фосфор горит с образованием оксида фосфора (V):



$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

При недостатке воздуха образуется оксид фосфора (III):

$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$$

Медленное окисление паров фосфора сопровождается свечением. Это связано с тем, что при реакции фосфора с кислородом часть энергии выделяется в виде света. С галогенами фосфор образует *три-* и *пентагалогениды*:

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$
$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$$

Реакция протекает очень бурно: в хлоре фосфор горит, а со фтором реагирует со взрывом. При сплавлении с серой фосфор образует сульфиды различного состава, а с металлами (при нагревании без доступа воздуха) — *фосфиды*.

В обычных условиях фосфор не взаимодействует с водородом. Однако при реакции со щелочами образуется аналог аммиака — очень ядовитый *фосфин* PH_3:

$$2P + 2NaOH + H_2O = Na_2HPO_3 + PH_3\uparrow$$

Фосфин способен образовывать донорно-акцепторную связь, однако гораздо более слабую, чем у аммиака. С безводными сильными кислотами (не окислителями!) он дает соли *фосфония*:

$$PH_3 + HI = PH_4I$$
$$PH_3 + HClO_4 = (PH_4)ClO_4$$

Азотная кислота окисляет фосфор до фосфорной кислоты:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

Это самый распространенный лабораторный способ получения фосфорной кислоты.

С солями-окислителями фосфор реагирует с сильным взрывом, что может привести к несчастному случаю, поэтому его нельзя хранить вместе или смешивать, например, с бертолетовой солью:

$$6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5 + 5KCl$$

Основные соединения фосфора — это оксид фосфора (V), кислородные кислоты и их соли.

Оксид фосфора (V) — белое кристаллическое вещество. Он не может быть получен дегидратацией фосфорных кислот из-за высокой экзотермичности реакции его с водой. На этом основано практическое применение оксида фосфора (V) как осушителя. В этом отношении он превосходит все вещества; он отнимает от сложных веществ даже связанную воду, например:

$$4HClO_4 + 2P_2O_5 = (HPO_3)_4 + 2Cl_2O_7$$

Многие органические вещества обугливаются при воздействии оксида фосфора (V). Он может вызвать сильные ожоги при попа-



дании на кожу. Формула P_2O_5 не отражает истинного строения оксида фосфора (V). Он имеет несколько полимерных модификаций. В парах образуется димерная молекула P_4O_{10}. При охлаждении этого оксида появляются хлопьевидные, легко возгоняющиеся мелкие кристаллы. Эта модификация называется «летучей».

В зависимости от соотношения числа молекул воды и оксида фосфора (V) P_2O_5 образуется несколько типов фосфорных кислот. При растворении P_2O_5 образуется ортофосфорная (фосфорная) кислота:

$$3H_2O + P_2O_5 = 2H_3PO_4$$

Ортофосфорная кислота — бесцветное кристаллическое вещество. От других фосфорных кислот ее можно отличить по реакции с нитратом серебра — образуется желтый осадок Ag_3PO_4. Все остальные фосфорные кислоты образуют белые осадки. Это трехосновная кислота:

```
H—O
     \
H—O——P=O
     /
H—O
```

Соответственно получается три ряда солей — *фосфатов:* однозамещенные (дигидрофосфаты) — NaH_2PO_4, двухзамещенные (гидрофосфаты) — Na_2HPO_4 и трехзамещенные — Na_3PO_4.

При упаривании ортофосфорной кислоты образуется *дифосфорная (пирофосфорная) кислота:*

```
        O     O
        ||    ||
H—O     ||    ||  O—H
    \   ||    || /
     P——O——P
    /          \
H—O             O—H
```

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Дифосфорная кислота более сильная, чем ортофосфорная. Она четырехосновна. Могут быть получены и *полифосфорные кислоты*, для молекул которых характерно образование линейных цепочек —O—P—O—P—O—, например:

```
      O       O       O       O
      ||      ||      ||      ||  O—H
H—O   ||      ||      ||      || /
   \  ||      ||      ||      ||/
    P——O——P——O——P——O——P
   /          |       |        \
H—O           |       |         O—H
             O—H     O—H
```

тетрафосфорная кислота

Сила полифосфорных кислот возрастает с увеличением числа атомов фосфора в цепочке. При недостатке воды образуется полимерная *метафосфорная* кислота в виде стеклообразной массы, хорошо растворимой в воде.



$$nH_2O + nP_2O_5 = 2(HPO_3)_n,$$

где n от 3 до 8.

Оксид фосфора (III) также образует димерные молекулы P_4O_6. Это белая кристаллическая масса, плавящаяся при 238°С. При взаимодействии с холодной водой получаются *фосфористые* кислоты аналогично фосфорной кислоте. Соли их называются *фосфитами*.

Ортофосфористая кислота H_3PO_3 — слабая двухосновная кислота, сильный восстановитель. При нагревании ее в водном растворе выделяется водород:

$$H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + H_2\uparrow$$

Ее структурная формула

$$\begin{array}{c} \quad\quad\ \ O \\ H{-}O\searrow \ \ \| \\ \quad\quad P{-}H \\ H{-}O\nearrow \end{array}$$

показывает, что только два атома водорода способны замещаться на металл. Эту кислоту можно рассматривать как производное фосфония, так как она содержит связь P—H. При нагревании безводной кислоты действительно происходит реакция диспропорционирования (т. е. самоокисления-самовосстановления) с образованием фосфина и ортофосфорной кислоты:

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$$

Интересно, что косвенным путем можно получить соли одноосновной фосфорноватистой кислоты

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad H \\ \quad\quad\quad\ / \\ H{-}O{-}P{=}O \\ \quad\quad\quad\ \backslash \\ \quad\quad\quad\quad H \end{array}$$

, в молекуле которой только один атом водорода кислотный. Эти соли называются гипофосфитами и являются самыми сильными восстановителями. Например, гипофосфит аммония в кислом растворе восстанавливает медный купорос до гидрида меди.

Фосфор — один из основных элементов минеральных удобрений. Производство фосфорных удобрений — основное производство агрохимии. Элементарный фосфор получают в промышленности восстановлением фосфоритов и апатитов коксом в электропечах при 1400—1600°С. В шихту добавляется кремнезем SiO_2 для связывания в шлак кальция:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 2P + 3CaSiO_3 + 5CO$$

Далее белый фосфор идет на производство ортофосфорной кислоты. Классический промышленный метод — термическое окисление фосфора с последующим поглощением оксида фосфора (V) водой.

Другой способ заключается в окислении фосфора водяным паром при 600—900°С в присутствии катализаторов:

$$2P + 5H_2O \xrightarrow[Ti,\ Pt]{} P_2O_5 + 5H_2$$



Ортофосфорная кислота — важнейший полупродукт производства фосфорных удобрений.

Наиболее распространенные фосфорные удобрения — *суперфосфат, преципитат* и *фосфоритная мука*. Простой суперфосфат — смесь дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$, гидрофосфата кальция $CaHPO_4$, фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$, а также апатита, гипса и других примесей. Его получают, обрабатывая фосфориты и апатиты серной кислотой. При обработке минеральных фосфоритов фосфорной кислотой получают двойной суперфосфат, содержащий до 50% активного P_2O_5. При гашении фосфорной кислоты известью получают преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Более важное значение имеют сложные удобрения (т. е. содержащие одновременно азот и фосфор или азот, фосфор и калий — основные компоненты удобрений). Из них наиболее известны *аммофос* — смесь моно- и диаммонийфосфатов $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$, которая содержит 58% P_2O_5 и 15% N, и *нитрофоска* — смесь $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $CaHPO_4$, NH_4NO_3, KNO_3, KCl. Аммофос получается обработкой фосфорной кислоты аммиаком.

Мировое производство минеральных удобрений составляет около 100 млн. т (в пересчете на N, K_2O, P_2O_5).

Мышьяк, сурьму и висмут получают в качестве побочных продуктов при переделке руд металлов. Их практическое применение — полупроводниковая электронная техника.

ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

Главная подгруппа IV группы периодической системы содержит углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Наружный электронный слой этих элементов содержит 4 электрона (конфигурация s^2p^2). С увеличением атомного номера свойства элементов закономерно изменяются. Так, углерод и кремний — типичные неметаллы, олово и свинец — металлы. Германий занимает промежуточное положение. В соединениях эти элементы проявляют степени окисления +4, +2, последняя характерна только для металлов. Формула простейших водородных соединений — $ЭH_4$, причем связи Э—H ковалентны и равноценны вследствие гибридизации *s*- и *p*-орбиталей с образованием направленных под тетраэдрическими углами sp^3-орбиталей.

Физические свойства элементов приведены в таблице 21.

Родоначальник подгруппы — **углерод** C (лат. carboneum) существует в свободном виде в двух аллотропных модификациях — графит и алмаз,— резко различающихся по строению и свойствам (см. ниже). Углерод — один из важнейших элементов в природе. Его соединения составляют основу живой природы — флоры и фауны.

В земной коре содержится 0,023% углерода по массе. Природные неорганические соединения углерода — карбонаты. Их содержание в земной коре около 10^{16} т. Много углерода в горючих ископаемых: углях, нефти, торфе, сланцах и природных газах (около 10^{13} т). Это ископаемые продукты разложения остатков растительного мира Земли древнейших времен. Некоторые каменные угли — антрациты — содержат до 98% чистого углерода. Алмазы на Земле крайне редки. Крупные алмазы очень дорогие. Самый большой из найден-



Таблица 21. Физические свойства элементов подгруппы углерода

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Плотность г/см^3	Внешний вид и характерные признаки
C	6	12,011	Возгоняется при 3700°C		3,575 (алмаз) 2,265 (графит)	*Алмаз* — блестящие прозрачные кристаллы. Царапает все твердые тела, изолятор. *Графит* — черная чешуйчатая масса, проводит электрический ток
Si	14	28,086	1417	2600	2,337	Бурый порошок или серые кристаллы, полупроводник
Ge	32	72,59	937,5	2700	5,327	Серовато-белые кристаллы с серебристым блеском, полупроводник
Sn	50	118,69	231,9	2270	7,29(белое) 5,85(серое)	Серебристо-белый мягкий металл
Pb	82	207,2	327,4	1725	11,34	Серый тяжелый металл, самый мягкий среди металлов

ных до сих пор алмаз — Куллинан массой 621,2 г. Графит встречается в природе в виде залежей, загрязненных минеральными примесями. В живых организмах находится в среднем ~18% углерода по массе.

В виде оксида углерода (IV) CO_2 (углекислого газа) углерод входит в состав атмосферы (0,03% по объему). В гидросфере растворено в 60 раз больше углекислого газа, чем его находится в атмосфере.

Растения поглощают на свету оксид углерода (IV). Процесс усвоения этого оксида, воды и минеральных солей под действием солнечной энергии с образованием углеводов, белков и жиров называется *фотосинтезом*. Ежегодно мировая флора потребляет около 10^{13} кг углерода. В то же время углекислый газ непрерывно пополняет атмосферу за счет жизнедеятельности животных и растений, промышленной деятельности человека, процессов разложения органических соединений и вулканической активности. В результате происходит постоянный круговорот углерода в природе.

Углерод распространен и в открытом космосе. Простейшие соединения углерода (метан CH_4, оксид углерода (IV) CO_2) обнаружены в составе почти всех планет солнечной системы и Солнца. Установлено присутствие углерода и его соединений в звездах, кометах и туманностях. Углерод и его соединения обнаружены в метеоритах. Присутствие углерода в звездном веществе — продукт термоядерного синтеза.



Углерод имеет два устойчивых изотопа: ^{12}C (98,892%) и ^{13}C (1,108%). Очень важен радиоактивный изотоп углерода ^{14}C, испускающий β-лучи (электроны) с периодом полураспада $T_{1/2} = 5570$ лет. С помощью радиоуглеродного анализа путем определения концентрации изотопа ^{14}C ученые смогли довольно точно датировать возраст углеродсодержащих пород, археологических и палеонтологических находок, геологических событий.

Атом углерода имеет 6 электронов, 2 из которых образуют внутренний ($1s^2$) слой, а 4 ($2s^2 2p^2$) — наружный. Связи углерода с другими элементами преимущественно ковалентны. Обычная валентность углерода — IV. С наиболее активными металлами углерод проявляет степень окисления −4 (например, в карбиде алюминия Al_4C_3). Замечательная особенность атома углерода — способность соединяться между собой с образованием прочных длинных цепей, в том числе замкнутых. Число таких соединений огромно, все они составляют предмет органической химии (с. 116).

Различие аллотропных модификаций углерода — яркий пример влияния кристаллического строения твердых веществ на их физические свойства. В графите атомы углерода расположены в параллельных слоях, образуя гексагональную сетку. Внутри слоя атомы связаны гораздо сильнее, чем один слой с другим, поэтому свойства графита сильно анизотропны, т. е. различаются по разным направлениям. Так, способность графита к расслаиванию связана с разрывом более слабых межслойных связей по плоскостям скольжения.

В кристалле алмаза все связи эквивалентны и очень прочны. Атомы образуют непрерывный трехмерный каркас, образованный сочлененными тетраэдрами. Алмаз — самое твердое вещество, найденное в природе. Его кристаллы сильно преломляют свет, поэтому алмаз, погруженный в воду, на свету практически незаметен. При нагревании без доступа воздуха выше 1000°C алмаз переходит в графит. А при очень высоких давлениях (выше $2 \cdot 10^{10}$ Па) и нагревании без доступа воздуха из графита может быть получен искусственный алмаз. Помимо алмаза и графита, искусственно получена гексагональная разновидность алмаза — карбин.

В состав древесного угля, сажи и кокса входят очень мелкие кристаллы графита с очень большой поверхностью (аморфный углерод). Уголь, обладающий способностью поглощать своей поверхностью значительные количества других веществ, называется *активированным*, а явление — *адсорбцией*.

В нормальных условиях углерод весьма инертен, однако при высокой температуре он взаимодействует со многими элементами. Самой реакционноспособной формой является аморфный углерод, менее активен графит, самый устойчивый алмаз. Аморфный углерод загорается на воздухе при 300—800°C, графит — при 600—700°C, алмаз — выше 850°C. В избытке воздуха образуется оксид углерода (IV):

$$C + O_2 = CO_2,$$

при недостатке — оксид углерода (II):

$$2C + O_2 = 2CO$$



Обе реакции сильно экзотермичны, т. е. сопровождаются выделением теплоты и света.

Взаимодействие графита с водородом происходит только при высоких температурах в присутствии катализаторов (Ni или Pt). При 600—1000°C получается главным образом метан:

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4,$$

при 1500—2000°C — ацетилен:

$$2C + H_2 = C_2H_2$$

Варьируя температуру и давление, можно получить и другие углеводороды, например этан C_2H_6 и бензол C_6H_6. Алмаз с водородом не реагирует.

При взаимодействии углерода с серой при 700—1000°C образуется *сероуглерод:*

$$C + 2S = CS_2$$

При электрическом разряде между графитовыми электродами в атмосфере азота образуется крайне ядовитый *циан*:

$$2C + N_2 = C_2N_2$$

Фтор не реагирует с алмазом. С аморфным углеродом при комнатной температуре (с графитом — выше 900°C) получается тетрафторметан:

$$C + 2F_2 = CF_4$$

Многие металлы при высоких температурах образуют с углеродом *карбиды:*

$$4Al + 3C = Al_4C_3$$

Углерод — сильный восстановитель. При нагревании с водяным паром он вытесняет из воды водород:

$$H_2O + C = CO + H_2$$

При нагревании углерода в атмосфере оксида углерода (IV) образуется *угарный газ:*

$$C + CO_2 = 2CO$$

Две последние реакции лежат в основе газификации твердого топлива.

Углерод восстанавливает многие металлы из их оксидов:

$$2Fe_2O_3 + 3C = 4Fe + 3CO_2$$

Так протекают реакции с оксидами кадмия, меди, свинца. При взаимодействии углерода с оксидами кальция, ванадия, тантала получаются *карбиды:*

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$



Углерод устойчив к щелочам и кислотам. Только концентрированные азотная и серная кислоты окисляют аморфный углерод при 100°С.

К неорганическим соединениям углерода относят его оксиды, соли *угольной, синильной* HCN и *роданистоводородной* HCNS кислот, карбиды и некоторые другие вещества.

Высший *оксид углерода (IV)* CO_2 (углекислый газ) — бесцветный газ, имеющий слабокислый запах и вкус. Он в 1,5 раза тяжелее воздуха ($\rho = 1{,}98$ г/л). В одном объеме воды при 20°С растворяется 0,88 объема CO_2. При охлаждении в условиях нормального давления газ затвердевает при −78,515°С, минуя жидкое состояние. Твердый оксид углерода (IV) — снегообразная масса, называемая *сухим льдом*. Жидкий CO_2 образуется только под давлением (при 20°С, $58{,}46 \cdot 10^5$ Па).

Оксид углерода (IV) — кислотный оксид, ему соответствует двухосновная угольная кислота. Растворение оксида углерода (IV) — обратимая реакция:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Равновесие при комнатной температуре на 99% сдвинуто влево. С сильными основаниями оксид углерода (IV) энергично реагирует с образованием солей угольной кислоты — *карбонатов* и *гидрокарбонатов*:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Наиболее активные металлы горят в оксиде углерода (IV):

$$2Mg + CO_2 \xrightarrow{600^\circ C} 2MgO + C$$

В других отношениях этот газ инертен.

При содержании в воздухе 4% по объему CO_2 вызывает болезненные явления, при концентрации CO_2 выше 10% появляется удушье.

Оксид углерода (IV) — конечный продукт дыхания растений и животных, а также процессов горения, гниения и брожения. Образование CO_2 — одна из стадий круговорота углерода в природе.

В лаборатории оксид углерода (IV) получают взаимодействием карбоната кальция (мел, мрамор) с соляной кислотой:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

В промышленности этот оксид получают при обжиге известняка:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Большие количества оксида углерода (IV) идут на производство соды и сухого льда.

При неполном окислении углерода образуется *оксид углерода (II)* CO (угарный газ). Он не имеет цвета и запаха. Плотность его 1,25 г/л, $t_{кип} = -191{,}5$°С, $t_{пл} = -205$°С. В воде он плохо растворим. Формальная степень окисления углерода +2 не отражает строения молекулы оксида углерода (II). В молекуле CO, помимо двойной



связи, образованной обобществлением электронов углерода и кислорода, имеется дополнительная, третья донорно-акцепторная связь за счет неподеленной пары электронов кислорода (изображенная стрелкой):

$$:C\!=\!O:$$

В связи с этим молекулы CO крайне прочны. Оксид углерода (II) не является солеобразующим и не взаимодействует в обычных условиях с водой, кислотами и щелочами. При повышенных температурах он склонен к реакциям присоединения и окисления-восстановления. CO горит на воздухе синим пламенем:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

Он восстанавливает металлы из их оксидов:

$$NiO + CO \xlongequal{800^\circ C} Ni + CO_2$$

Под действием облучения, на прямом солнечном свету и в присутствии катализаторов оксид углерода (II) соединяется с хлором, образуя фосген — крайне ядовитый газ:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Со многими металлами оксид углерода CO образует летучие комплексные соединения — *карбонилы*:

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

В природе оксид углерода (II) практически не встречается. Он может образоваться при обезвоживании муравьиной кислоты HCOOH (лабораторный способ получения):

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4,\ P_2O_5} CO + H_2O$$

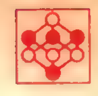
В химической промышленности оксид углерода (II) служит исходным веществом при синтезе многих органических продуктов (метилового спирта и т. п.). Из CO и H_2 получают искусственный бензин. Угарный газ чрезвычайно ядовит! Отравление наступает незаметно и сопровождается головокружением и головной болью (лучшее средство помощи — свежий воздух).

Из других неорганических соединений углерода наиболее важны *карбиды* и *карбонаты*. Карбид кальция CaC_2 служит сырьем для получения ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

Реакция его с водой протекает очень бурно, при поджигании ацетилена может произойти взрыв. Карбид кальция — ионное соединение.

Карбиды металлов — наиболее тугоплавкие вещества. Так, карбиды гафния и тантала плавятся лишь при $\sim 4000^\circ C$. Наиважнейший карбид — карбид железа Fe_3C (цементит). Чугун и сталь обязаны



своей износостойкостью и прочностью именно карбиду железа, входящему в их структуру.

Карбид кремния SiC — ковалентное соединение. Это абразивный материал, применяется для шлифования. Из него изготавливают нагреватели для высокотемпературных электропечей.

Карбонаты — соли угольной кислоты. Известны два ряда солей: средние (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты). Без разложения плавятся только карбонаты щелочных металлов. Остальные карбонаты при нагревании разлагаются:

$$MgCO_3 \overset{t}{=} MgO + CO_2\uparrow$$

Карбонаты двухвалентной меди и трехвалентных металлов при комнатной температуре неустойчивы и не могут быть выделены. Гидрокарбонаты еще менее стабильны. Например, гидрокарбонат натрия разлагается при нагревании немного выше 100°C:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Угольная кислота очень слабая, поэтому ее соли в воде сильно гидролизованы:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Растворы карбонатов имеют, таким образом, щелочную реакцию (окрашивают лакмусовую бумажку в синий цвет). При действии других кислот (даже уксусной) карбонаты разлагаются с выделением оксида углерода (IV):

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Это типичная реакция на карбонат-ион (CO_3^{2-}). Выделяющийся газ (CO_2), пропущенный через известковую воду (раствор $Ca(OH)_2$ в воде), вызывает ее помутнение:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Важнейшие карбонаты — сода Na_2CO_3, питьевая сода $NaHCO_3$ и поташ K_2CO_3. Природные карбонаты — известняк $CaCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, карбонаты марганца, цинка, свинца. Все они находят разнообразное применение.

Кремний (лат. silicium) во многих отношениях похож на углерод. В неорганической природе он играет столь же важную роль, как углерод в живой природе. По распространенности в земной коре кремний занимает второе место вслед за кислородом (29% по массе). Во всех природных соединениях он связан с кислородом. 12% массы земной коры составляет кремнезем SiO_2 и 75% — силикаты, к которым относятся глины, полевые шпаты, слюды, оливины и т. д. Кремний необходим для роста растений. В скелетах некоторых живых организмов (губок) содержится до 88% SiO_2.

Структура элементарного кремния аналогична алмазу. Графитоподобная модификация неизвестна. Кремний — типичный полупроводник (при нагревании проводимость возрастает). Проводимость кремния увеличивается при замене некоторых атомов кремния атомами элементов соседних групп периодической системы



Д. И. Менделеева. При замещении кремния элементами V группы (P, Bi) усиливается электронная проводимость, при замещении элементами III группы (Al, B) — дырочная.

Электронная конфигурация наружного электронного слоя атома кремния $3s^2 3p^2$. В соединениях кремний преимущественно четырехвалентен (SiH_4, SiF_4, SiO_2, Si_3N_4, SiS_2 и т. д.). В отдельных случаях кремний проявляет степень окисления +2 (SiO). Атомы кремния способны образовывать цепочки, что является признаком кремнийорганических соединений. В этом отношении он сходен с углеродом. Однако энергия связи Si—Si почти в два раза меньше, чем у C—C. Поэтому кремниевые цепочки ограничены максимум восемью атомами (Si_8H_{16} — октасилан). Существенное отличие кремния от углерода состоит в неспособности атомов кремния образовывать двойные и тройные связи.

Кремний непосредственно реагирует с водородом при повышенных температурах с образованием кремнийводородов — силанов:

$$Si + 2H_2 = \underset{\text{моносилан}}{SiH_4}$$

Силаны самовоспламеняются на воздухе и разлагаются водой:

$$2Si_2H_6 + 7O_2 = 4SiO_2 + 6H_2O$$
$$Si_2H_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 7H_2\uparrow$$

При комнатной температуре лишь фтор реагирует с кремниевой пылью:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

При 400—600°C кремний аналогично реагирует с хлором и бромом, а в кислороде сгорает:

$$Si + O_2 = SiO_2$$

Кремнезем — оксид кремния (IV) SiO_2 — наиболее распространенное соединение в земной коре (12% по массе). Основной минерал — *кварц* — главный компонент песка. Яшма, халцедон, агат — разновидности кварца с различными примесями. Наиболее чистый кварц — горный хрусталь — бесцветен и прозрачен.

Кристаллический оксид кремния (IV) — очень твердое, прочное, тугоплавкое вещество ($t_{пл} = 1610$°C при быстром нагревании, $t_{пл} = 1723$°C при медленном). При застывании расплава SiO_2 образуется кварцевое стекло.

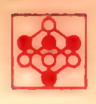
Из кислот только плавиковая растворяет кварц:

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Кремнийфтороводородная кислота H_2SiF_6 — сильная двухосновная кислота; при диссоциации в растворе она образует устойчивый комплексный ион $[SiF_6]^{2-}$. С растворами щелочей оксид кремния (IV) медленно реагирует с образованием солей *кремниевых* кислот:

$$nSiO_2 + 2KOH = K_2O \cdot nSiO_2 + H_2O$$

Состав кремниевых кислот обычно представляют в виде формулы



$nSiO_2 \cdot mH_2O$. Кислоты с различным числом m легко переходят друг в друга и не могут быть выделены в чистом виде. Даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет кремниевую из ее солей в водных растворах:

$$K_2O \cdot nSiO_2 + H_2CO_3 = K_2CO_3 + nSiO_2 \cdot H_2O$$

Образующиеся кремниевые кислоты выпадают в виде белого железобразного осадка — *геля*. При его обезвоживании получают *силикагель* — бесцветное пористое аморфное вещество с очень большой поверхностью и способностью к адсорбции. Его широко применяют для осушки и очистки паров и газов. При обработке свежеприготовленных гелей растворами кислот и щелочей получают коллоидные растворы. Коллоидные растворы силикатов называются растворимым стеклом. Они используются для противопожарной пропитки дерева и тканей. Водный раствор силиката натрия $Na_2O \cdot nSiO_2$ (n от 2 до 4) — силикатный клей.

Силикаты — солеобразные химические соединения, содержащие кремнийкислородные кислотные остатки различного состава (Si_nO_m). Они часто имеют очень сложное строение. Основа всех силикатов — кремнийкислородный тетраэдр $[SiO_4]$, в центре которого расположен атом кремния, а в вершинах — атомы кислорода. Тетраэдры $[SiO_4]$ могут сочленяться через вершину, ребро или грань. Число таких сочетаний и пространственное расположение определяет структурный мотив силиката. Во всех случаях атомы кремния связаны друг с другом через атомы кислорода; цепочки —Si—O—Si — очень прочны.

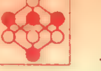
В состав природных силикатов входит большинство щелочных, щелочноземельных, переходных металлов. Наряду с кремнийкислородным остатком они могут также содержать анионы типа OH^-, F^-, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} и др. Многие силикаты содержат кристаллизационную воду.

Свойства силикатов довольно разнообразны и зависят от их состава и строения. За исключением силикатов щелочных металлов, все они нерастворимы в воде. Последние обычно получают сплавлением кремнезема с карбонатами:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

В зависимости от взаимного расположения тетраэдров $[SiO_4]$ силикаты делятся на островные, цепочечные, слоистые и каркасные. Островные силикаты содержат изолированные тетраэдры $[SiO_4]$ или их сочетания, имеющие конечные размеры (сдвоенные тетраэдры, кольца и т. д.). Структура цепочных силикатов состоит из бесконечных цепей кремнийкислородных тетраэдров (например, минерал диопсид $MgCa[SiO_4]$). В слоистых силикатах обнаружены бесконечные сетки, образованные сочлененными тетраэдрами $[SiO_4]$. Наконец, каркасные силикаты имеют бесконечную трехмерную структуру с включением в каркас и других элементов.

Важнейшие соединения этого класса — *алюмосиликаты* (например, нефелин $Na[AlSiO_4]$). От алюмосиликатов следует отличать силикаты алюминия, в которых алюминий не входит в каркас и имеет обычно октаэдрическую координацию, например гранат $Al_2Ca_3[SiO_4]_3$. Структура силикатов определяет их свойства. Слоистые силикаты — слюды легко раскалываются на тонкие пластины, т. е.



обладают спайностью. Каркасные алюмосиликаты с широкими «каналами» в структуре называются *цеолитами* и служат в качестве *молекулярного сита,* пропускающего молекулы только определенного размера. Кроме того, они играют роль ионообменников — легко обменивают содержащийся в них ион натрия на кальций и магний. В этом качестве они прекрасное средство уменьшения жесткости воды. При истощении обменной способности цеолита он может быть регенерирован обработкой 5—10-процентным раствором поваренной соли.

Среди промышленных материалов силикаты занимают особое место. Бетон, кирпич, стекло и цемент в основе содержат силикаты.

Стекло — аморфный, хрупкий, прозрачный материал, образующийся при застывании расплавов смесей оксидов на основе SiO_2 (силикатное стекло) с добавлением B_2O_3 (боратное стекло), а также P_2O_5 и GeO_2. В обычном силикатном стекле содержится 68—75% SiO_2, 10—17% Na_2O, 5—10% CaO, до 4% MgO, до 3% K_2O и 1—4% Al_2O_3 и Fe_2O_3. В непрозрачное стекло вводят также плавиковый шпат CaF_2, криолит $Na_3[AlF_6]$ и другие «глушители».

Варят стекло в печах непрерывного действия. С одного конца в такую печь засыпают шихту (исходная смесь, содержащая песок SiO_2, соду Na_2CO_3, известняк $CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, селитру KNO_3). При варке специальных стекол вводят добавки ($BaCO_3$, PbO, ZnO, B_2O_3, Al_2O_3).

В первичной части печи (1000—1400°С) идут реакции разложения:

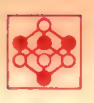
$$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$2KNO_3 + 3C = K_2O + 2NO + 3CO \text{ и т. п.}$$

Здесь из оксида кремния (IV) и оксидов металлов образуются силикаты. Пузырьки образующихся газов удаляются из вязкой массы во второй, более горячей части печи (при 1600°С). В третьей части печи расплавленное стекло остывает до 1200—1300°С, из которого удобно формовать изделия. Стеклу можно придать любой цвет, сделать его термостойким, небьющимся и т. п. Применение стекол весьма разнообразно.

Цемент — порошкообразный вяжущий материал, образующий при смешении с водой тестообразную массу, самопроизвольно затвердевающую при высыхании. Основа цемента — глины, богатые SiO_2, известняки и шлаки, зола. Смесь этих веществ подвергают обжигу при ~1450°С в цилиндрических вращающихся печах и получают *клинкер* — темно-серые шарики. После измельчения в шаровых мельницах клинкер превращается в обычный цемент. Свойства цементов определяются способностью силикатов образовывать малоустойчивые структуры при обезвоживании.

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Большинство химических элементов относится к **металлам.** Под металлами мы подразумеваем простые вещества с определенным комплексом свойств: кристаллическая структура, металлический блеск, высокая теплопроводность и электрическая проводимость,



уменьшение проводимости с повышением температуры, способность легко отдавать электроны, ковкость, тягучесть, склонность к образованию сплавов.

В атомах металлов наружные электроны удерживаются значительно слабее, чем в атомах неметаллических элементов. Металлы, как правило, имеют низкие потенциалы ионизации и выступают в качестве восстановителей. Для металлов и их сплавов характерна *металлическая связь* (с. 27), образование которой связано с обобществлением электронов валентных орбиталей атомов всей кристаллической решеткой твердого вещества. При металлическом типе химической связи осуществляются значительные взаимные смещения атомов без нарушения связи. Этим, в частности, объясняется высокая пластичность металлов в отличие от неметаллов.

Металлы характеризуются низким значением электроотрицательности. Наиболее низкое оно у щелочных металлов, особенно у цезия и франция. В связи с этим подавляющее большинство металлов легко вступают во взаимодействие с неметаллами, образуя неорганические соединения. Небольшое число металлов (золото, серебро, платина, ртуть) встречаются в природе в свободном состоянии. Большинство же находится в форме соответствующих минералов и руд. Среди наиболее распространенных природных соединений металлов — оксиды, сульфиды, карбонаты, силикаты, сульфаты.

В соответствии с особенностями электронной структуры и положением в периодической системе различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы. К *s*-металлам относятся элементы, у которых происходит заполнение наружного *s*-уровня. Это элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы Д. И. Менделеева — щелочные и щелочноземельные металлы. Они наиболее сильные восстановители среди металлов. К числу *p*-металлов относятся элементы III—VI групп, находящиеся в главных подгруппах и расположенные левее диагонали бор — астат. Металлические свойства этих элементов выражены гораздо слабее. Электроотрицательность их лежит в пределах 1,5—2. Металлы IV—VI групп, примыкающие к диагонали бор — астат, типичные полупроводники (т. е. их электрическая проводимость с повышением температуры увеличивается, а не уменьшается). Наиболее характерная черта этих элементов — образование амфотерных гидроксидов (с. 105). Наиболее многочисленны *d*-металлы. В периодической таблице Д. И. Менделеева они расположены между *s*- и *p*-элементами и получили название *переходных металлов*. У атомов *d*-элементов происходит достройка *d*-орбиталей. Каждое семейство состоит из десяти *d*-элементов. Известны четыре *d*-семейства: 3*d*, 4*d*, 5*d* и 6*d*. Кроме скандия и цинка, все переходные металлы могут иметь несколько степеней окисления. Максимально возможная степень окисления *d*-металлов +8 (у осмия, например OsO_4). С ростом порядкового номера максимальная степень окисления возрастает от III группы до первого элемента VIII группы, а затем убывает. Эти элементы — типичные металлы. Химия изоэлектронных соединений *d*-элементов весьма похожа. Элементы разных периодов с аналогичной электронной структурой *d*-слоев образуют побочные подгруппы периодической системы (например, медь — серебро — золото, цинк — кадмий — ртуть и т. п.). Самая характерная особенность *d*-элементов — исключительная способность к комплексообразованию и образованию донорно-акцепторной связи. Этим они резко отличаются от



непереходных элементов. Химию комплексных соединений часто называют химией переходных металлов.

Металлы с достраивающимися f-слоями образуют две группы весьма схожих между собой элементов — *лантаноидов* и *актиноидов*. Каждое семейство f-элементов состоит из четырнадцати элементов. Лантаноиды ($4f$-элементы) называют редкоземельными элементами из-за малой их распространенности и рассеянности в природе. В химическом отношении они чрезвычайно похожи и могут быть разделены с очень большим трудом. Типичная степень окисления равна $+3$. По химическим свойствам и активности лантаноиды близки к щелочноземельным металлам. Среди актиноидов ($5f$-элементы) большинство — радиоактивные элементы. Образующие группу *трансурановых элементов* — нептуний и следующие за ним не имеют стабильных изотопов. Ввиду энергетической близости $5f$-, $6d$- и $7s$-слоев актиноиды способны проявлять несколько степеней окисления и иногда рассматриваются как аналоги $5d$-элементов. Металлы IV—VII периодов называют также тяжелыми металлами в связи с высокой плотностью в отличие от легких металлов первых трех периодов.

В промышленности металлы получают восстановлением соответствующих руд. Железо и сплавы на его основе традиционно называют *черными* металлами. Медь, цинк, олово, свинец и некоторые другие относятся к *цветным* металлам.

В жидком состоянии (расплаве) металлы полностью сохраняют свои электрические и оптические свойства. В расплаве сохраняется примерно такое же взаимное расположение атомов, как и в твердом состоянии. При нормальных условиях все металлы — твердые кристаллические вещества, за исключением ртути — тяжелой подвижной жидкости ($t_{пл} = -39°C$).

Многие металлы способны реагировать друг с другом. Продукты взаимодействия металлов между собой относят к *сплавам*. Структура сплавов во многом подобна структуре чистых металлов. При плавлении и последующей кристаллизации металлы способны образовывать либо химические соединения (интерметаллиды), либо твердые растворы. Ртуть с некоторыми металлами образует жидкие сплавы, называемые *амальгамами*. Металлы и их сплавы находят широкое применение во всех отраслях промышленности.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Главная подгруппа I группы периодической системы Д. И. Менделеева, называемая также подгруппой щелочных металлов, включает литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Последний радиоактивен; его единственный природный изотоп ^{223}Fr имеет период полураспада $T_{1/2} = 22$ мин (наименьший для природных радиоактивных изотопов). Название подгруппы — щелочные металлы — отражает характерные особенности химии этих элементов. Все они имеют один s-электрон на наружном электронном слое и проявляют окислительное число $+1$. Единственный валентный электрон атомов щелочных металов сравнительно слабо связан с ядром, поэтому потенциалы ионизации этих элементов невелики.



В твердом состоянии щелочные металлы хорошо проводят электрический ток. Это типичные металлы. Они легкоплавки, быстро окисляются на воздухе (цезий со взрывом!). Хранят щелочные металлы без доступа воздуха и влаги, чаще всего под керосином. Свойства щелочных металлов закономерно изменяются по группе с увеличением относительной атомной массы (табл. 22).

Таблица 22. **Физические свойства щелочных металлов**

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Плотность, г/см^3	Окраска пламени
Li	3	6,941	180,5	1317	0,534	Коричнево-красная
Na	11	22,98977	97,83	882,9	0,968	Желтая
K	19	39,098	63,55	760	0,862	Фиолетовая
Rb	37	85,4678	38,9	703	1,525	Красная
Cs	55	132,9054	28,55	705	1,90	Фиолетовая

В химическом отношении элементы главной подгруппы I группы весьма схожи. Все они активны, причем с увеличением атомного номера химическая активность металлов усиливается. При взаимодействии с неметаллами щелочные металлы образуют соединения с ионной связью.

В ряду напряжений все щелочные металлы стоят значительно левее водорода, причем с увеличением атомного номера (и уменьшением потенциала ионизации) электрохимическая активность металлов увеличивается. Исключение составляет литий — самый электроположительный элемент. Его расположение на левом фланге ряда напряжений обусловлено исключительно высокой энергией гидратации лития, максимальной среди металлов (с. 57).

Типичные представители семейства щелочных металлов — натрий и калий.

Натрий (лат. natrium) — серебристо-белый металл. В природе он встречается только в виде соединений, содержащих один стабильный изотоп ^{23}Na. По распространенности в земной коре натрий занимает шестое место (2,5% по массе). Минералы натрия очень разнообразны. Наиболее важные из них — галит $NaCl$ (поваренная или каменная соль), мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль), натриевая селитра $NaNO_3$.

Калий (лат. kalium) также серебристо-белый металл. У него три изотопа: стабильные ^{39}K (93,10%) и ^{41}K (6,88%) и радиоактивный ^{40}K (0,0119%). Период полураспада ^{40}K очень велик — 1320 млн. лет. Калий занимает седьмое место по распространенности в земной коре (~ 2,5% по массе), вслед за натрием. В свободном состоянии в природе не встречается, как и натрий. Важнейшие минералы калия следующие: сильвин KCl (и смешанные калийнатриевые и калиймагниевые минералы), сильвинит $(K, Na)Cl$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, силикаты. СССР занимает одно из первых мест по запасам калийных солей.

Химические свойства натрия и калия похожи, причем активность калия несколько выше. Оба они легко отдают наружный *s*-электрон с образованием ионных соединений.



С кислородом в зависимости от условий Na и K образуют оксиды Na_2O, K_2O или пероксиды Na_2O_2, K_2O_2. Калий образует еще один оксид — *надпероксид* K_2O_4. Взаимодействие натрия и калия с кислородом протекает очень бурно. С водородом натрий при 400°С, а калий при 200°С образуют солеобразные гидриды:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Здесь водород выступает в качестве аналога галогенов, образуя ион H^-. При обычной температуре натрий горит в атмосфере фтора и хлора:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Реакция калия в аналогичных условиях протекает со взрывом. Растирание натрия или калия с серой приводит к образованию сульфидов Na_2S и K_2S. Натрий образует при этом полисульфиды Na_2S_n(n от 2 до 5). Натрий и калий легче воды, поэтому кусочки металлов в воде плавают, бурно реагируя:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$$

Выделяющийся водород воспламеняется. В результате реакции получаются сильные основания — гидроксид натрия или гидроксид калия. **Загоревшиеся натрий и калий нельзя тушить водой!**

Сплавы натрия и калия со ртутью (амальгамы) — сильные восстановители. Химические реакции амальгамированных щелочных металлов протекают так же, как и с чистыми элементами, но гораздо спокойнее: без загорания и взрыва. Это свойство амальгам широко используется в лабораторной практике.

Гидроксиды KOH и *NaOH* — важнейшие химические соединения щелочных металлов. В промышленности их получают электролизом растворов хлоридов. Полученный продукт — технический едкий натр содержит 92—95% NaOH, остальное — NaCl и Na_2CO_3.

В лабораторных условиях раствор гидроксида натрия можно получить, используя мел и соду:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$$
$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3\downarrow$$

Как основание гидроксид натрия сильнее, чем гидроксид кальция. Однако равновесие реакции сдвинуто вправо из-за образования нерастворимого карбоната кальция. Щелочи идут на приготовление электролитов щелочных аккумуляторов, на производство мыла, красок, целлюлозы.

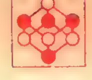
При реакции растворимых оснований с кислотами образуются соли:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Реакции такого типа называются реакциями *нейтрализации*.

Как сильные основания щелочи вытесняют более слабые основания из солей:

$$2NaOH + CoCl_2 = 2NaCl + Co(OH)_2\downarrow$$



Амфотерные гидроксиды растворяются в избытке щелочи:

$$3NaOH + AlCl_3 = 3NaCl + Al(OH)_3$$
$$NaOH + Al(OH)_3 = Na[Al(OH)_4]$$

При этом образуются комплексные гидроксосоли, содержащие сложный анион $[Me(OH)_n]^{m-}$.

Применение *натриевых солей* обширно. Помимо поваренной соли, следует назвать карбонат натрия Na_2CO_3, гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ и натриевую селитру $NaNO_3$.

Растворимые *соединения калия* — важные удобрения. Калийные удобрения увеличивают способность растений к фотосинтезу, особенно для сахаристых культур. К калийным удобрениям относятся природные соли калия: сильвин, сильвинит, каинит, а также продукты их переработки: поташ K_2CO_3, сульфат K_2SO_4 и др. Хлорат калия $KClO_3$ (бертолетова соль) и нитрат калия KNO_3 используются в пиротехнике. Обе эти соли — отличные окислители.

В последнее время соединения щелочных металлов привлекли большой интерес в связи с созданием автономных источников электрического тока с твердыми электролитами. В качестве последних наиболее перспективны соединения лития, на основе которых возможно создание аккумуляторов очень большой емкости и высокой разности потенциалов (до 6,2 В).

Рубидий и цезий — редкие элементы. Их соединения используются для изготовления фотоэлементов, в медицине и в органическом катализе. Перспективно использование этих легко ионизирующихся металлов в качестве рабочего газа — ионной плазмы в ракетных двигателях.

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

К щелочноземельным металлам относят элементы главной подгруппы II группы периодической системы: кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Кроме них, в эту группу входят бериллий Be и магний Mg. На наружном слое атомов щелочноземельных металлов находится два *s*-электрона. Во всех соединениях они проявляют степень окисления +2. Активность металлов растет с увеличением атомного номера. Все эти элементы — типичные металлы, по свойствам близкие к щелочным. Физические свойства щелочноземельных металлов приведены в таблице 23.

Атомные и ионные радиусы элементов главной подгруппы II группы значительно меньше радиусов соседних щелочных металлов. Это связано с бóльшим зарядом и полным заполнением наружных электронных *s*-слоев щелочноземельных металлов. Сравнительные характеристики щелочных и щелочноземельных элементов приведены в таблице 24.

Химические связи щелочноземельных металлов с неметаллами носят преимущественно ионный характер. Бериллий и магний по химическим свойствам отличаются от щелочноземельных металлов. Бериллий по свойствам больше напоминает алюминий. Ион Be^{2+} очень мал, поэтому для него характерно образование ковалентных связей. Гидроксид бериллия амфотерен. Магний по своим свойствам



Таблица 23. Физические свойства элементов главной подгруппы II группы

Элемент	Атомный номер	Относительная атомная масса	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Плотность, г/см³	Характерные признаки
Be	4	9,0122	1284	1450	1,848	Светло-серый металл, очень твердый и прочный
Mg	12	24,312	651	1107	1,739	Серебристо-белый металл
Ca	20	40,08	851	1482	1,54	Серебристый металл, окрашивает пламя в кирпично-красный цвет
Sr	38	87,62	770	1380	2,63	Серебристый металл, коричнево-красная окраска пламени
Ba	56	137,34	710	1640	3,76	Серебристый металл, желто-зеленая окраска пламени
Ra	88	226,05	960	1140	5,6	Радиоактивный серебристо-белый металл, $T_{1/2}$ ^{226}Ra = 1620 лет

Таблица 24. Характеристика элементов

Период	Элемент	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ
		Главная подгруппа I группы		
II	Li	0,155	0,066	5,390
III	Na	0,189	0,095	5,138
IV	K	0,236	0,133	4,339
V	Rb	0,248	0,148	4,176
VI	Cs	0,268	0,169	3,893
		Главная подгруппа II группы		
II	Be	0,113	0,031	9,32
III	Mg	0,160	0,065	7,64
IV	Ca	0,197	0,099	6,11
V	Sr	0,215	0,113	5,69
VI	Ba	0,221	0,135	5,21

близок к цинку — элементу побочной подгруппы. Его свойства будут рассмотрены отдельно.

Типичный щелочноземельный металл — **кальций** (лат. calcium). Природный кальций представляет собой смесь стабильных изотопов. Наиболее распространен ^{40}Ca (96,97%). Основные природные соединения — известняк, мрамор, гипс. В земной коре содержится 2,96% кальция (по массе); он занимает пятое место. В гидросфере содержится 0,04% Ca. Минералы кальция: кальцит, исландский шпат и



арагонит $CaCO_3$, ангидрит $CaSO_4$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 — широко распространены. Круговороту кальция в природе способствует выветривание известняковых отложений.

Кальций в нормальных условиях проявляет степень окисления +2. Соединения одновалентного кальция существуют лишь при высоких температурах. Элементарный кальций химически активен. При обычной температуре он легко окисляется кислородом воздуха, а при нагревании сгорает с образованием оксида:

$$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$$

Кальций взаимодействует со всеми неметаллами. С галогенами реакция идет уже на холоде (с иодом только в присутствии влаги):

$$Ca + Cl_2 = CaCl_2$$

При нагревании кальций реагирует с серой (сульфид CaS), с фосфором (фосфид Ca_3P_2), с углеродом (карбид CaC_2). *Карбид кальция* представляет собой в действительности ацетиленид (ацетилен проявляет свойства слабой кислоты, см. с. 151). При взаимодействии с водой он разлагается с выделением ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Эта реакция используется для получения ацетилена в сварочных агрегатах. Кальций — один из немногих элементов, непосредственно реагирующих с азотом (при 500°C):

$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

С водородом при 300—400°C кальций реагирует с образованием солеобразного гидрида:

$$Ca + H_2 = CaH_2$$

Гидрид кальция энергично реагирует с водой. Реакция сильно эндотермична, поэтому водород самовоспламеняется. Будучи сильным восстановителем, кальций вытесняет многие металлы из оксидов, сульфидов и галогенидов, например:

$$UF_4 + 2Ca = U + 2CaF_2$$

Реакции такого типа используются для получения особо чистых металлов (аналогично используется барий). С холодной водой кальций реагирует с образованием гидроксида:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Гидроксид кальция малорастворим, поэтому с образованием пленки гидроксида на поверхности металла реакция замедляется. Раствор $Ca(OH)_2$ — *известковая вода*. В горячей воде гидроксид растворяется гораздо лучше, поэтому реакция кальция с горячей водой идет энергично. Кальций бурно реагирует с разбавленными кислотами с образованием солей:

$$Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2\uparrow$$



В промышленности кальций получают электролизом расплавленного хлорида (как и щелочные металлы). Другой способ — *алюмотермический*. Он состоит в восстановлении оксида кальция алюминием в вакууме при 1100—1200°С:

$$3CaO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ca + Q$$

Аналогично реакция протекает и с магнием в качестве восстановителя. Алюмотермия основана на исключительно высокой энтальпии образования оксида алюминия ($\Delta H_{298} = -1670$ кДж/моль). Поэтому реакции приведенного выше типа сильно экзотермичны.

Природные соединения кальция находят широчайшее применение (производство строительных материалов, извести, карбида, удобрений и т. д.). Особую роль играют кальций и магний при эксплуатации водных ресурсов. От содержания в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} зависит *жесткость воды*. Если концентрация этих ионов велика, воду называют жесткой, если мала — мягкой. Карбонатная жесткость связана с присутствием гидрокарбонат-иона HCO_3^-. При кипячении такой воды равновесие реакции сдвигается в сторону образования нерастворимого карбоната кальция или магния:

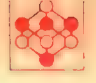
$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

Некарбонатная жесткость, обусловленная присутствием сульфатов и хлоридов, сохраняется после кипячения. Избавиться от постоянной жесткости можно с помощью смол (катионитов) и алюмосиликатов, например:

$$Ca^{2+} + Na_2[Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O] =$$
$$= Ca[Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O] + 2Na^+$$

Магний среди металлов занимает особое место. Его плотность (1,729 г/см^3) на 1/3 меньше плотности алюминия, а прочность почти в два раза выше. Эти качества обеспечивают сплавам на основе магния ведущее место в авиастроении. Магний — серебристо-белый металл, довольно тягуч и может быть прокатан в тонкие листы. В природе магний широко распространен в виде соединений (восьмое место по содержанию в земной коре, или 1,87% по массе). Он имеет три стабильных изотопа: ^{24}Mg (78,60%), ^{25}Mg (10,11%), ^{26}Mg (11,29%). Основные минералы — магнезит $MgCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Запасы их практически неисчерпаемы. В состав основных пород входят многие силикаты магния: оливин, тальк, асбест и др. В гидросфере содержатся колоссальные запасы растворенных солей магния (уже сейчас магний добывают из морской воды). Зеленый пигмент растений — хлорофилл содержит ~2,7% Mg.

В химическом отношении магний очень активен, поэтому в свободном состоянии не встречается. На воздухе поверхность металла покрывается пленкой, и дальнейшее окисление возможно лишь при 300—400°С. Тонкую стружку или порошок магния можно легко поджечь. Реакция образования оксида магния сильно экзотермична (при сгорании 20 г магния 1 л ледяной воды можно нагреть до кипения). Магний — сильный восстановитель. Он восстанавливает при нагревании даже оксид углерода (IV):



$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

Поэтому тушить горящий магний углекислотным огнетушителем нельзя — магний продолжает гореть в атмосфере оксида углерода (IV).

Магний реагирует со всеми неметаллами. Реакции протекают примерно так же, как и с кальцием. Металлический магний медленно реагирует с холодной водой:

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Из кипящей воды и разбавленных кислот магний также вытесняет водород:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$$

Гидроксид магния (как и $Ca(OH)_2$) плохо растворим в холодной воде, гораздо лучше растворим в горячей воде и полностью в разбавленных кислотах. Это типичное основание:

$$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$$

Все растворимые *соли магния* бесцветны, горьки на вкус, но неядовиты. Соли $MgCO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$ и MgF_2 труднорастворимы.

Магний в промышленности получают из карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Он используется в основном для производства легких сплавов. Его основной недостаток — низкая коррозионная устойчивость. Ее можно избежать легированием сплавов и применением защитных покрытий. Соединения магния также находят применение. Прокаленный оксид магния — прекрасный огнеупорный материал (до 2800°C). Перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$ (ангидрон) жадно поглощает воду с образованием кристаллогидрата $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и служит для осушения газов. После нагревания до 240°C он теряет воду и вновь пригоден для влагопоглощения. Асбест (природный силикат магния) — прекрасный теплоизолятор.

В последнее время в качестве компонента легких сплавов все более широкое применение находит бериллий. Уникальная способность бериллия — пропускать жесткое рентгеновское излучение — используется во всех рентгеновских аппаратах. Из бериллия делают прозрачные «окошки» для рентгеновских лучей. Соли стронция и бария применяются в пиротехнике; они входят в состав цветных красок. Сульфат бария химически инертен и нерастворим. Он используется в медицине, при извлечении радия из руд и в качестве компонента белых красок (белила).

ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Алюминий — основной представитель металлов главной подгруппы III группы периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный номер 13, относительная атомная масса 26,98154. У алюминия единственный устойчивый изотоп ^{27}Al. Свойства аналогов алюминия — **галлия, индия и таллия** — во многом напоминают свойства



алюминия. Этому причина — одинаковое строение наружного электронного слоя этих элементов — s^2p^1, вследствие которого все они проявляют степень окисления +3. Другие степени окисления нехарактерны, за исключением соединений одновалентного таллия, по свойствам близким к соединениям элементов I группы. В связи с этим будут рассмотрены свойства только одного элемента — алюминия и его соединений.

Алюминий — серебристо-белый легкий металл, $\rho = 2{,}699$ г/см^3, $t_{пл} = 660{,}24$°C, $t_{кип} = 2500$°C. Он очень пластичен, легко прокатывается в фольгу и протягивается в проволоку. Прекрасный проводник электрического тока — его электрическая проводимость сравнима с электрической проводимостью меди. Поверхность металла всегда покрыта очень тонкой и очень плотной пленкой оксида Al_2O_3. Эта пленка оптически прозрачна и сохраняет отражающую способность металла (блеск).

В химическом отношении алюминий весьма активен, если нет защитной пленки Al_2O_3, инертного в химическом отношении вещества. По положению в ряду напряжений алюминий стоит левее железа, однако пленка оксида алюминия практически останавливает дальнейшее окисление металла и препятствует его взаимодействию с водой и некоторыми кислотами. Если удалить защитную пленку химическим способом (например, раствором щелочи), то металл начинает энергично взаимодействовать с водой с выделением водорода:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

Порошкообразный алюминий сгорает на воздухе с ослепительной вспышкой. Алюминий непосредственно реагирует с галогенами, образуя галогениды:

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$$

При сильном нагревании он взаимодействует с серой, углеродом и азотом с образованием сульфида Al_2S_3, карбида Al_4C_3 и нитрида AlN. Эти соединения легко гидролизуются с выделением соответственно сероводорода, метана, аммиака и гидроксида алюминия.

Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$$

Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий. При нагревании реакция протекает с восстановлением серной кислоты до оксида серы (IV) и азотной кислоты до низших оксидов азота без выделения водорода. Причем образуются соответственно сульфат $Al_2(SO_4)_3$ и нитрат $Al(NO_3)_3$. В разбавленной серной кислоте при небольшом нагревании алюминий растворяется с выделением водорода:

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

В разбавленной азотной кислоте реакция идет с выделением оксида азота (II):

$$Al + 4HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$



Алюминий растворяется в растворах щелочей и карбонатов щелочных металлов с образованием *алюминатов*:

$$2NaOH + 2Al + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Эти соединения можно рассматривать как производные очень слабых орто- и метаалюминиевых кислот H_3AlO_3 и $HAlO_2$. *Гидроксид алюминия* амфотерен (от греч. «амфотерос» — *и тот, и другой*). Он способен взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами (кроме раствора гидроксида аммония). *Амфотерность* — свойство гидроксида совмещать черты слабого основания и слабой кислоты — присуща гидроксидам *p*- и *d*-металлов и особенно ярко выражена у гидроксида алюминия. Следствием этого является сильный гидролиз солей алюминия, имеющих в растворе кислую реакцию:

$$3H_2O + AlCl_3 \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3HCl,$$

и алюминатов, показывающих в растворе основную реакцию:

$$KAl(OH)_4 \rightleftarrows KOH + Al(OH)_3$$

При взаимодействии фторида алюминия с плавиковой кислотой образуется комплексная алюминийфтороводородная кислота, соль которой Na_3AlF_6 встречается в природе в виде минерала криолита. Криолит играет важную роль в производстве алюминия. Он может быть получен в результате реакции между растворами фторида натрия и сульфата алюминия:

$$12NaF + Al_2(SO_4)_3 = 2Na_3AlF_6 + 3Na_2SO_4$$

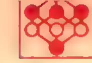
Сырьем для производства алюминия служат бокситы — алюминийсодержащие руды, из которых в результате переработки извлекают оксид алюминия. Прокаленный оксид алюминия нерастворим не только в воде, но и плохо растворяется в кислотах и щелочах. Поэтому дальнейшая переработка оксида алюминия ведется методом электролиза. Полученный металл очищают электролитическим рафинированием.

Металлический алюминий служит в основном для производства сплавов. Сплавы алюминия менее устойчивы к коррозии из-за возникновения гальванических микроэлементов в местах включений примесей. Алюминий идет на производство кабелей, фольги, зеркал, серебристой краски. Способность алюминия восстанавливать металлы из оксидов при высоких температурах послужила основой метода *алюмотермии*, т. е. восстановления тугоплавких металлов, например хрома или марганца, из их оксидов:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

Сульфат алюминия и алюмокалиевые квасцы употребляются в красильной и кожевенной промышленности.

Оксид алюминия встречается в природе в виде твердого минерала корунда, используемого как абразивный материал для шлифовки и полировки металлов. Многие драгоценные камни — рубин, сапфир, аметист — разновидности корунда, окрашенные примесями. Искусственно выращенные монокристаллы рубина используются в лазерах, часовой и ювелирной промышленности.



ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Среди переходных металлов первое место по праву занимает **железо** — элемент побочной подгруппы VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный номер его 26, относительная атомная масса 55,847. Чистое железо — блестящий серебристо-белый металл. Железо — один из наиболее распространенных элементов в природе, по содержанию в земной коре (4,65% по массе) уступает лишь кислороду, кремнию и алюминию. Оно входит в состав многих оксидных руд — гематита, или красного железняка Fe_2O_3, магнетита Fe_3O_4 и др.

Железо имеет несколько полиморфных модификаций, отличающихся расположением атомов в кристалле. При нормальных условиях стабильна модификация α-Fe с объемноцентрированной решеткой. Эта модификация отличается сильным магнетизмом. Будучи нагретым до 769°С, железо теряет ферромагнитные свойства (β-Fe) и при дальнейших превращениях остается немагнитным. При 910°С β-Fe переходит в гранецентрированную кубическую модификацию γ-Fe, а при 1400°С вновь в объемноцентрированную, называемую δ-Fe и сохраняющуюся вплоть до температуры плавления 1539°С. Кипит расплавленное железо около 3200°С.

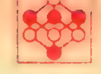
Электронная конфигурация наружного электронного слоя атома Fe $3d^6 4s^2$. В соединениях железо проявляет различные степени окисления, в основном +2 и +3. Максимально возможная степень окисления +6 встречается только в солях не выделенной в свободном состоянии железной кислоты (например, феррат (VI) бария $BaFeO_4$).

Железо — металл средней активности. Во влажном воздухе или в воде при обычных условиях легко окисляется до гидроксида с переменным содержанием воды ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$). Образующаяся бурая рыхлая масса называется *ржавчиной*. Разрушение железа под действием химически активной окружающей среды — один из основных коррозионных процессов. От коррозии ежегодно гибнет значительная часть производимого железа, в некоторых странах до 25%. В настоящее время успешно применяются такие методы борьбы с коррозией, как защитные покрытия, легирование (т. е. введение добавок), применение *ингибиторов* — веществ, тормозящих реакции окисления и гидратации.

Коррозионным процессам подвержено не только железо, но и другие металлы. В общем случае *химической коррозией* называют взаимодействие металла с окружающей средой, не сопровождающееся электрохимическими процессами.

К процессам химической коррозии относится взаимодействие металлов с кислородом и другими агрессивными газами (галогены, SO_2, H_2S, водяные пары, CO_2), разрушение металлов жидкими неэлектролитами и металлическими расплавами. Во всех случаях коррозия — окислительно-восстановительный процесс, при котором металл переходит в окисленное состояние.

Электрохимическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с растворами электролитов, электропроводящими органическими соединениями и расплавами солей. Разрушительное действие коррозии на железо связано с пористостью ржавчины, не предохраняющей металл от дальнейшего доступа кислорода и влаги.



В сухом воздухе при нагревании выше 200°C железо покрывается плотной пленкой оксида. Этот процесс называется *воронением*. Воронение предохраняет металл от дальнейшего окисления при обычных температурах. При более высоких температурах в зависимости от условий окисления образуются оксиды FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3. Железо реагирует с водяным паром с выделением водорода:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

При взаимодействии с галогенами образуются соли железа (II и III).

При избытке галогена (окислительная среда!) образуются галогениды железа (III):

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

При нагревании с серой без доступа воздуха образуются сульфиды:

$$Fe + 2S = FeS_2 \text{ (ниже 700°C)}$$
$$Fe + S = FeS \text{ (выше 700°C)}$$

Железо легко растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

При этом образуются *соли железа* (II) (восстановительная среда!). При стоянии на воздухе водные растворы солей двухвалентного железа меняют окраску — буреют из-за частичного окисления железа (II) растворенным кислородом:

$$12FeCl_2 + 3O_2 + 6H_2O = 8FeCl_3 + 4Fe(OH)_3$$
$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Fe(OH)]^{2+}$$

Концентрированная азотная кислота пассивирует железо, образуя на его поверхности пленку оксида (поэтому кислоту перевозят в железных цистернах). Разбавленная азотная кислота окисляет и растворяет железо с выделением низших оксидов азота и образованием нитрата железа (III) (окислительная среда!).

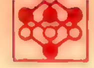
Соли железа (III) в растворах сильно гидролизованы и показывают кислую реакцию. Аналитический реактив на трехвалентное железо — роданид калия KCNS. При добавлении его к раствору соли Fe^{3+} жидкость окрашивается в кроваво-красный цвет из-за образования роданида железа:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

Эта реакция крайне чувствительна и позволяет обнаружить даже следы ионов Fe^{3+}.

Гидролиз солей Fe^{3+} обусловлен слабостью основных свойств оксида и гидроксида железа (III). При взаимодействии оксида железа (III) с основными оксидами образуются *ферриты*, например:

$$ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4$$



Ферриты никеля, цинка, магния, марганца и меди служат основой материалов электронной и вычислительной техники.

Гидроксид и оксид железа (II) проявляют только основные свойства. Аналогичными свойствами обладают подобные гидроксиды и оксиды других $3d$-элементов — хрома, марганца, кобальта и никеля.

Химия **хрома** примечательна обилием комплексных соединений. Хром — типичный октаэдрический элемент, что тесно связано с электронным строением наружного слоя $3d^5 4s^1$. В растворах и кристаллах соединений хрома (III) металл образует с лигандом гибридизованные d^2sp^3-орбитали, соответствующие симметрии октаэдра — правильного шестивершинного восьмигранного многогранника. Соединения хрома (III) похожи на аналогичные соединения железа (особенно растворимые соли). Сульфат хрома (III) образует квасцы (как алюминий и железо). Хромокалиевые квасцы окрашены в темно-фиолетовый цвет. Соединения хрома (II) — сильные восстановители и неустойчивы в присутствии влаги и воздуха (ср. со свойствами железа (II), с. 113).

Хром образует ряд оксидов, из которых оксид хрома (III) наиболее инертен. Прокаленный оксид хрома (II) нерастворим в кислотах и щелочах. Оксид хрома (VI) и его производные — сильные окислители. Все соединения хрома (VI) ядовиты, поражают дыхательные пути и слизистые оболочки. Растворы хромовой кислоты и ее солей окрашены в желтый или оранжевый цвет. Хроматы щелочных металлов (монохроматы) устойчивы только в щелочной среде и окрашивают раствор в желтый цвет. При подкислении раствора окраска усиливается из-за образования оранжевых дихроматов — солей двухромовой кислоты:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Дихроматы применяются в лабораторной практике как окислители. Во всех окислительно-восстановительных реакциях трехвалентный хром окисляется до шестивалентного, а шестивалентный восстанавливается всегда до трехвалентного. Дихромат аммония при нагревании разлагается. Происходит реакция самоокисления-самовосстановления с сильным разогревом:

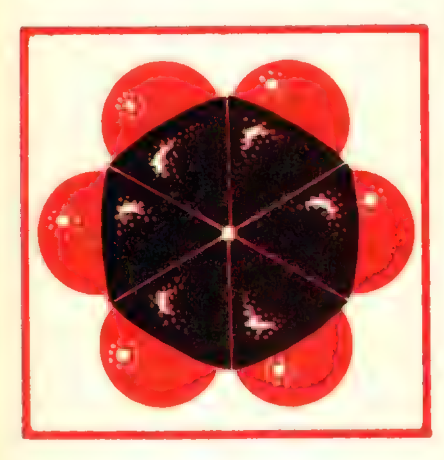
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

При этом образуется вулканообразный конус объемистого аморфного оксида хрома (III) зеленого цвета. Изменение степени окисления хрома в растворе сопровождается изменением окраски, что позволяет аналитически определять хром путем титрования растворов солей хрома растворами восстановителей.

Переходные металлы — **цинк, кадмий** и **ртуть** — имеют заполненные d-слои, но по ряду свойств близки другим d-элементам. Отличаются же они проявлением единственной степени окисления $+2$ и в этом отношении похожи на s-элементы — щелочноземельные металлы, с которыми они находятся в одной группе.

Переходный металл — **медь** проявляет степени окисления $+1$ и $+2$ и образует соответственно два ряда соединений. Соединения одновалентной меди менее устойчивы и похожи на соединения аналогов меди — серебра и золота (I). Соли двухвалентной меди похожи на соли других двухзарядных катионов переходных металлов.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ





ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Деление химии на *органическую* и *неорганическую* (или минеральную) произошло еще на заре становления ее как науки. Причиной послужило то, что выделенные из живых организмов вещества химики долгое время не могли получить в лаборатории, исходя из веществ неживой природы. Прошли годы, синтезы органических соединений из неорганических стали следовать один за другим, но название «органические» осталось как за веществами, так и за наукой, их изучающей. Главная особенность этих веществ — наличие в любом из них углерода, поэтому *органическую химию* обычно определяют как *химию соединений углерода*. Сейчас известно примерно 5 млн. органических соединений, для которых установлена структура молекул, и с каждым днем число изученных органических веществ растет. Углерод — элемент уникальный, ни один другой элемент не способен дать такое многообразие соединений (неорганических веществ известно в десять раз меньше, чем органических).

Кроме углерода, органические вещества почти всегда содержат водород, довольно часто в их состав входят кислород и азот. Эти четыре элемента получили название *органогены*. Значительно реже в соединениях природного происхождения встречаются галогены, сера, фосфор. К настоящему времени получено большое число *элементоорганических веществ*, содержащих, кроме органогенов, и другие элементы, атомы которых связаны непосредственно с атомом углерода.

Способность атомов углерода образовывать достаточно прочные ковалентные связи как между собой, так и со многими другими атомами является одной из главных причин богатства мира органических соединений.

Самые простые по составу органические соединения — углеводороды. Многие другие органические вещества можно рассматривать как производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены другими атомами (или группами атомов). Поэтому можно дать еще одно определение:

органическая химия — это наука, изучающая углеводороды и их производные.

Это определение лучше вскрывает сущность предмета, поскольку свойства органических веществ определяются не только составом, но и строением их молекул.

Органические соединения как природного, так и искусственного происхождения играют в нашей жизни огромную роль (пища, одежда, лекарства, топливо, красители, конструкционные материалы, средства защиты растений и т. д.). По этой причине знание свойств органических веществ необходимо не только специалистам-химикам, но и каждому культурному человеку.



ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА

К началу второй половины XIX в. было известно достаточно много органических соединений, но единой теории, объясняющей их свойства, не существовало. Попытки создания такой теории предпринимались неоднократно. Успехом не увенчалась ни одна. Первая «теория» — виталистическая — утверждала, что органические вещества могут образовываться только в живых организмах при участии «жизненной силы» (vis vitalis), которую вдохнул в них бог. Эту «теорию» последовательно сменили теория радикалов и теория типов, авторы которых верно подметили некоторые особенности органических веществ. Тем не менее ни одной из них не суждено было стать теорией органической химии в полном смысле слова. Главная причина несостоятельности этих представлений в их идеалистической сущности: внутреннее строение молекул считалось принципиально непознаваемым, а любые рассуждения о нем — шарлатанством.

Совершенно на иных — материалистических — позициях стоял Александр Михайлович Бутлеров. Он был убежден в том, что атомы в молекулах соединены в определенном порядке, что это строение молекул познаваемо и что именно оно в конечном итоге определяет свойства вещества (зависимость свойств от качественного и количественного состава соединений была известна и ранее). Основные положения созданной им *теории строения* А. М. Бутлеров изложил на съезде естествоиспытателей и врачей в Шпейере (1861 г.) в докладе «О химическом строении вещества»: «...химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением» и далее: «Исходя из мысли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы (сродства), я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которой химические атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу». «Химическим» А. М. Бутлеров называл строение потому, что определить его можно химическими методами, изучая превращения веществ. Таким образом, главная идея теории Бутлерова — в диалектической связи строения со свойствами: химическое строение молекул определяет их свойства, а изучение химических свойств дает возможность установить строение.

С использованием современной терминологии **суть теории А. М. Бутлерова** можно выразить следующим образом:

1. Атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке химическими связями согласно их валентности.

2. Строение молекулы выражается *структурной формулой,* которая для данного вещества является единственной. В этой формуле символы элементов соответствующих атомов соединены черточками (валентными штрихами), которые обозначают ковалентные связи. Структурная формула, таким образом, передает последовательность соединения атомов и кратность связей между ними (простые, двойные, тройные)[1].

---

[1] Сам А. М. Бутлеров вначале пользовался формулами, по написанию отличавшимися от современных структурных, но вкладывал в них тот же смысл.



3. Свойства вещества определяются качественным и количественным составом молекул, их строением и взаимным влиянием атомов в молекуле, как связанных химической связью, так непосредственно и не связанных.

4. Строение молекул можно изучать химическими методами.

Основными предпосылками возникновения теории строения были атомно-молекулярное учение, введение понятия «валентность» и установление четырехвалентности углерода.

Созданная А. М. Бутлеровым теория сначала́ была встречена научным миром отрицательно. Да это и понятно — ведь ее идеи, сам ее дух противоречили господствовавшему в то время идеалистическому мировоззрению. Но через несколько лет теория стала общепринятой. Причиной такого «чудесного» перевоплощения многих ученых и триумфа теории стали два обстоятельства:

1. Теория Бутлерова навела порядок в том невообразимом хаосе, которым была органическая химия до нее[1].

2. Она, как и любая настоящая научная теория, сумела не только объяснить уже известные факты, но и предсказать еще неизвестные — существование пока не открытых веществ и их свойства.

Наиболее непонятным в органической химии «до Бутлерова» было явление *изомерии* — существование веществ, имеющих одинаковую молекулярную формулу, но разные свойства. Из теории же строения изомерия вытекала как следствие: изомеры — это вещества, имеющие одинаковый состав молекул (одну и ту же молекулярную формулу), но различное химическое строение и обладающие поэтому разными свойствами. Так, до 1861 г. было известно лишь одно вещество состава C_4H_{10} — бутан. А. М. Бутлеров предсказал, что должно существовать еще одно соединение с такой же молекулярной формулой, но с другой последовательностью соединения атомов в молекуле. Это вещество он назвал изобутаном (т. е. изомером бутана) и предложил метод его синтеза, который сам вскоре и осуществил:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

бутан

$$\begin{array}{c} CH_3{-}CH{-}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

изобутан

Так было получено первое убедительное доказательство справедливости теории А. М. Бутлерова.

Развитие теории строения шло, как и предвидел А. М. Бутлеров, главным образом по двум направлениям: изучение *пространственного строения молекул* (реального расположения атомов в трехмерном пространстве) и развитие *электронных представлений* (выяснение сущности химической связи).

---

[1] В 1835 г. Ф. Велер (первый химик, сумевший получить органические вещества из неорганических) в письме к И. Берцелиусу так характеризовал положение дел: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть».



Реальное — «физическое» строение молекул, определенное современными методами, полностью совпало с «химическим», что дало еще одно блестящее подтверждение правильности теории. По этой причине сейчас, когда речь идет о строении молекул, термин «химическое» опускают и говорят просто «строение».

В настоящее время в органической химии большое внимание уделяется изучению механизмов органических реакций. В немалой степени это изучение основано на применении идей теории А. М. Бутлерова к строению неустойчивых промежуточных частиц, возникающих в ходе химического процесса.

Значение созданной А. М. Бутлеровым теории многогранно. В органической химии ее возникновение ознаменовало конец описательного периода и начало собственно научного. Эта теория и сейчас не утратила своего значения: идея о связи свойств со строением отражает универсальную природную закономерность, которая проявляется не только на химическом уровне организации материи (теория справедлива для всех ковалентных соединений), но и на других, не химических уровнях. Открыв путь к глубокому познанию химизма, теория А. М. Бутлерова наряду с периодическим законом Д. И. Менделеева способствовала прогрессу и в смежных науках (поскольку все явления материального мира находятся во взаимосвязи) и тем самым внесла существенный вклад в создание общенаучной картины мира.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические вещества классифицируют на основе строения их молекул, которое выражается структурной формулой. Молекулярная формула не может служить основой классификации — одной такой формуле обычно соответствует несколько веществ.

Структурная формула не передает пространственного строения (длин связей и углов между ними), она показывает лишь последовательность соединения атомов. Поэтому приведенные ниже формулы изображают не разные вещества, а одно (*н*-бутан):

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \qquad \begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\; CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3—CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CH_2—CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3—CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ CH_3—CH_2 \end{array}$$

При записи структурной формулы молекулы, все атомы которой лежат в одной плоскости, углы между связями могут быть переданы точно (это относится и к плоским фрагментам молекул). Например, в этилене все углы между связями равны 120°:

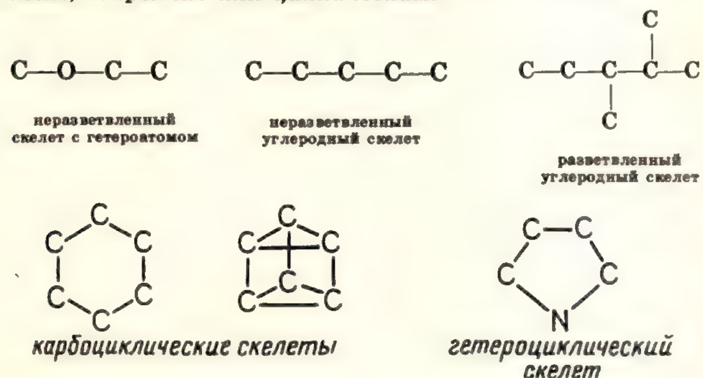
$$\begin{array}{ccc} H & & H \\ & \rangle C{=}C\langle & \\ H & & H \end{array}$$



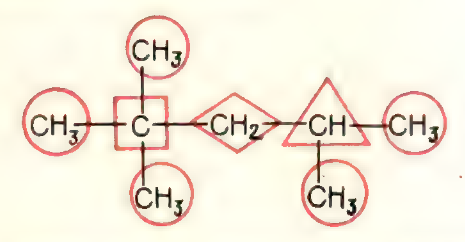
Основу классификации составляют три главных признака:

1. Тип скелета молекулы.
2. Наличие кратных связей (степень ненасыщенности).
3. Присутствие функциональных групп.

Скелет молекулы — это последовательность соединения многовалентных атомов. Он может быть *углеродным* или *содержащим гетероатомы* (кислород, азот, сера и др.), *неразветвленным* или *разветвленным*, *открытым* или *циклическим:*

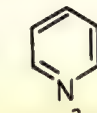


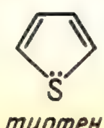
В зависимости от того, с каким числом других углеродных атомов связан данный атом углерода, его называют *первичным*, *вторичным*, *третичным* или *четвертичным*. Например, в молекуле изооктана 5 первичных (обведены кружком), один вторичный (обведен ромбом), один третичный (в треугольнике) и один четвертичный (показан в квадрате) атомы углерода:



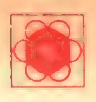
Соединения с любым типом скелета могут содержать либо только простые (σ) связи (*насыщенные* или *предельные* соединения), либо как простые, так и кратные связи (*ненасыщенные* или *непредельные* соединения).

Особым типом циклических соединений являются *ароматические* — формально непредельные, но с иными химическими свойствами (для них, например, нехарактерны реакции присоединения):



бензол *нафталин* *пиридин* *тиофен* *пиримидин*



Функциональными группами (химическими функциями) называют атомы галогенов, группы $—NO_2$ (нитро), $—NH_2$ (амино), $—OH$ (гидроксильная), $>C=O$ (карбонильная), $—C\langle{}^{O}_{OH}$ (карбоксильная).

Органическая молекула может содержать как одну, так и несколько функциональных групп (одинаковых или разных), которые наряду с кратными связями определяют принадлежность вещества к определенному классу.

Галогенопроизводные $R—Hal$[1], нитросоединения $R—NO_2$ и спирты $R—OH$ подразделяются на первичные, вторичные и третичные в зависимости от того, с каким углеродным атомом связан заместитель.

Химические свойства соединения зависят в первую очередь от наличия функциональных групп и кратных связей, причем в ряде случаев для правильного понимания свойств необходимо учитывать взаимное влияние этих групп и связей.

Вещества, сходные по строению и химическим свойствам и отличающиеся друг от друга по составу молекул на одну или несколько групп CH_2 (*гомологическую разность*), называются *гомологами* и образуют *гомологический ряд*.

Существуют гомологические ряды предельных углеводородов, этиленовых углеводородов, альдегидов, карбоновых кислот и др.

НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Каждое соединение должно иметь свое название. В настоящее время Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC) разработаны правила номенклатуры органических соединений. В них предусмотрены названия нескольких типов. Наиболее важны *радикально-функциональные* (их старое название — рациональные) и особенно *заместительные* (их ранее называли систематическими). Наряду с номенклатурой, принятой IUPAC, химики еще довольно часто используют так называемые *тривиальные* названия. Их выбор в свое время был чисто случаен и мог быть связан или с какой-либо особенностью данного соединения (например, сахароза имеет сладкий вкус), или с источником, из которого данное вещество было выделено (бензойная кислота, щавелевая кислота и т. д.).

Радикально-функциональные названия строятся на основе простого (не обязательно первого) члена гомологического ряда с указанием числа (умножающей приставкой) и положения (греческой буквой) заместителей:

$$(CH_3)(H)C=C(CH_3)_2$$

триметилэтилен

$$CH_3—\underset{\|}{\overset{}{C}}—\underset{|}{CH}—CH_3 \quad (C{=}O,\ CH—CH_3)$$

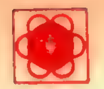
метилизопропилкетон

$$CH_3—\overset{CH_3}{\underset{Br}{C}}—C\langle{}^{O}_{H}$$

α-бромизомасляный альдегид

Наибольшее значение имеет **заместительная номенклатура IUPAC.** Она применима к веществам, имеющим как простое, так и достаточно

[1] R — радикал, Hal — галоген.



сложное строение. Основу заместительного названия составляет название *главной цепи* углеродных атомов (или цикла). Наличие *заместителей* указывают при помощи соответствующих преффиксов (приставок) или суффиксов; их число обозначают умножающей приставкой (ди, три, тетра и т. д.), а положение в главной цепи — цифрой (1; 5, 7; 4, 6, 8).

Существует два вида заместителей:

1. Заместители, определяющие выбор главной цепи (их называют характеристическими группами). Среди этих групп определен порядок старшинства; в названии они могут указываться либо приставкой, либо суффиксом (табл. 25).

Таблица 25. Характеристические группы, расположенные в порядке уменьшения старшинства

Формула	Название	Приставка	Суффикс
$-C(=O)OH$	Карбоксильная	—	-овая кислота
$-C(=O)OH$		карбокси-	карбоновая кислота
$>C{=}O$	Карбонильная	оксо-	-он (для кетонов)
			-аль (для альдегидов)
$-OH$	Гидроксильная	гидрокси- или окси-	-ол
$-NH_2$	Аминогруппа	амино-	-амин

2. Заместители, не определяющие выбор главной цепи (углеводородные радикалы, атомы галогенов, нитрогруппа). Порядок старшинства среди них отсутствует. В названии эти заместители указываются только приставкой. Несложные углеводородные радикалы имеют свои названия:

Радикалы предельных углеводородов

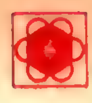
CH_3- метил

CH_3-CH_2- этил

$CH_3-CH_2-CH_2-$ пропил

$CH_3-CH(CH_3)-$ изопропил

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ бутил



$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—$ *втор*-бутил

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—$ изобутил

$(CH_3)_3C—$ *трет*-бутил

Радикалы непредельных углеводородов

$CH_2{=}CH—$ винил

$CH_3—CH{=}CH—$ пропенил

$CH_2{=}CH—CH_2—$ аллил

$CH_2{=}C(CH_3)—$ изопропенил

Радикалы, содержащие ароматические кольца

$C_6H_5—$ *фенил*

$C_6H_5—CH_2—$ *бензил*

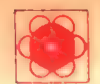
Ниже показано, как строится название вещества по заместительной номенклатуре IUPAC.

1. Выбор главной цепи (и основы названия). Главная цепь (или цикл) должна содержать самую старшую из имеющихся в молекуле характеристических групп (максимальное их число, если таких групп несколько), а также максимально возможное при этом число кратных связей. Если таких цепей несколько, то выбирают наиболее длинную; если и таких цепей не одна, то предпочтение отдают той, которая содержит наибольшее число заместителей.

Основу названия составляет корень слова, обозначающего предельный углеводород неразветвленного строения с тем же числом атомов углерода, что и выбранная главная цепь (например, *мет, эт, проп, бут, пент* и т. д.). Далее за корнем следует суффикс, обозначающий степень ненасыщенности: *-ан* — если в молекуле нет кратных углерод-углеродных связей, *-ен* или *-ин* (*диен, триин* и т. д.) — в случае непредельных соединений с обязательным указанием положения каждой кратной связи цифрой, расположенной после соответствующего суффикса. Вслед за суффиксом, обозначающим степень ненасыщенности, ставится суффикс старшей из имеющихся в молекуле характеристических групп (той, которая в данном конкретном случае определяет выбор главной цепи), а затем цифра, указывающая ее положение.

2. Нумерация главной цепи. Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе старшая группа. Если таких вариантов несколько, то выбирают тот, который дает минимальные номера кратным связям; если и таких способов нумерации больше одного, предпочтение отдают тому, при котором заместители получат наименьшие номера.

3. Обозначение заместителей. Все группы, присоединенные к главной цепи (кроме самой старшей), считаются заместителями и обозначаются при помощи приставок с указанием их положения и числа



одинаковых групп. Заместители перечисляются по алфавиту. Примеры (показана нумерация цепи):

$$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}H_3$$

бутанол-2

$$\overset{9}{C}H_3-\overset{8}{C}H(Cl)-\overset{7}{C}H(CH_3)-\overset{6}{C}H=\overset{5}{C}H-\overset{4}{C}(CH_3)_2-\overset{3}{C}(=O)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_3$$

4,4,7-триметил-8-хлорнонен-5-он-3

$$\overset{8}{C}H_3-\overset{7}{C}H_2-\overset{6}{C}H(OH)-\overset{5}{C}H(CH(CH_3)-CH_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}(=O)OH$$

2,3-диметил-5-изопропил-6-оксиоктановая кислота

Циклопентановое кольцо: C1 — COOH; C2 — NO_2, CH_3; C3 — CH_3; C4 — C_2H_5; C5.

2,3-диметил-2-нитро-4-этилцикло-пентанкарбоновая кислота

ТИПЫ ИЗОМЕРИИ

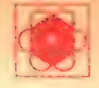
Явление изомерии (существование разных веществ с одинаковой молекулярной формулой) вызвано тем, что одни и те же атомы могут по-разному соединяться друг с другом.

В органической химии различают четыре типа изомерии:

1. Изомерия скелета.
2. Изомерия положения (заместителя или кратной связи).
3. Геометрическая (или *цис-транс*).
4. Оптическая.

Первые два типа объединяют под названием *структурной изомерии*, поскольку соответствующие изомеры имеют разные структурные формулы. Два последних типа относят к *пространственной изомерии*, так как изомеры каждого из этих типов имеют одну и ту же структурную формулу, а различаются расположением атомов в пространстве.

Изомерия скелета. Углеродный скелет может быть неразветвленным, разветвленным или циклическим. Например, в *н*-пентане имеется неразветвленный скелет, а в изопентане (2-метилбутане) и неопентане (2,2-диметилпропане) — разветвленный. Все три вещества изомерны друг другу, их молекулярная формула C_5H_{12}:



$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ (пентан)

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ (изопентан)

$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$ (неопентан)

пентан изопентан неопентан

Вещества с молекулярной формулой C_4H_8 могут иметь один из следующих скелетов:

C—C—C—C

C—C(C)—C

C—C / C—C (четырёхчленный цикл)

C—C—C (трёхчленный цикл)—C

Изомерия положения. Кратная связь или заместитель может находиться в различных положениях углеводородной цепи или цикла, например:

$CH_3—CH_2—CH_2Cl$

1-хлорпропан

$CH_3—CHCl—CH_3$

2-хлорпропан

$CH_3—CH_2—C\equiv CH$

бутин-1

$CH_3—C\equiv C—CH_3$

бутин-2

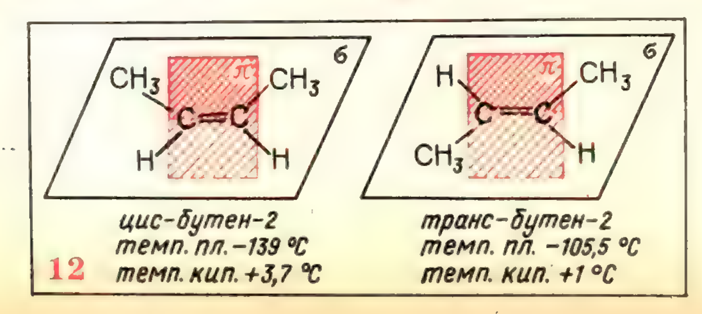
$H_2C—H_2C$ (цикл) $>C(CH_3)_2$

1,1-диметилциклопропан

$H_3C—CH$ (цикл) $H_2C—CH—CH_3$

1,2-диметилциклопропан

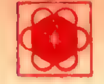
Геометрическая *(цис-транс)* изомерия. При наличии в молекуле двойной связи заместители могут по-разному располагаться относительно условной плоскости π-связи: *цис* (по одну сторону) и *транс* (по разные стороны). Эти разные расположения называют ***конфигурациями при двойной связи*** (12).



цис-бутен-2
темп. пл. −139 °С
темп. кип. +3,7 °С

транс-бутен-2
темп. пл. −105,5 °С
темп. кип. +1 °С

12



Если хотя бы у одного из атомов углерода, образующих двойную связь, заместители одинаковые, то *цис-* и *транс*-изомерия становится невозможной; так, нижеприведенные формулы изображают одну и ту же молекулу:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}C_2H_5 \qquad (CH_3)_2C{=}CH{-}C_2H_5$$

Этот же тип изомерии возможен и для циклических предельных соединений (с размером цикла до C_8). Заместители могут располагаться либо по одну (*цис*), либо по разные (*транс*) стороны условной плоскости кольца (совершенно плоским является только трехчленный цикл):

цис-1-метил-4-хлорциклобутан — *транс-1-метил-4-хлорциклобутан*

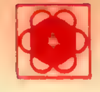
Оптическая (зеркальная) изомерия. Все объекты (в том числе и молекулы) можно разделить на две категории: одни совмещаются в пространстве с их зеркальным отражением (мысленно, конечно), а другие — нет. Примером первых служит стакан (без рисунка), а вторых — рука (греч. η χειρ).

Объекты, не совмещающиеся со своим зеркальным отражением, называют хиральными (т. е. похожими на руку).

Существуют хиральные и ахиральные молекулы. Если в молекуле есть sp^3-гибридный атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями (его называют *асимметрическим*), то такая молекула обязательно хиральна, так как заместители у этого атома могут располагаться в пространстве двумя различными способами (две разные *конфигурации при хиральном центре*). Превратить молекулу в ее зеркальный (оптический) антипод без разрыва химических связей невозможно.

Изображая пространственное строение молекул, связи, лежащие в плоскости рисунка, показывают обычным валентным штрихом, уходящие за эту плоскость — пунктиром, а направленные к наблюдателю — утолщающимся клином (13).

13 *оптические антиподы молочной кислоты*



Вещество, состоящее из молекул только одной конфигурации,— это один оптический изомер; состоящее из молекул с другой конфигурацией — второй оптический изомер. Оптическими их называют потому, что такие вещества вращают плоскость поляризованного света (см. учебник физики) в разные стороны, но на одинаковый угол. Обычные химические и физические свойства у оптических изомеров полностью идентичны; разница проявляется лишь при взаимодействии с веществом, также состоящим из хиральных молекул одной конфигурации. Эта особенность широко используется в живой природе: в организмах «работает» лишь один оптический изомер (аминокислот, углеводов и многих других соединений), и поэтому между молекулами, участвующими в биохимических реакциях, имеет место полное пространственное соответствие — они подходят друг к другу «как ключ к замку». За счет этого достигается очень высокая избирательность действия ферментов (природных катализаторов).

Изомерия скелета и изомерия положения приводят к существованию **изомерных классов соединений** (например, алкены и циклопарафины, спирты и простые эфиры, карбоновые кислоты и сложные эфиры):

$CH_3—CH{=}CH_2$	и	$H_2C—CH_2$ (цикл с CH_2)	C_3H_6
$CH_3—CH_2—OH$	и	$CH_3—O—CH_3$	C_2H_6O
$CH_3—C(=O)—OH$	и	$H—C(=O)—O—CH_3$	$C_2H_4O_2$

Для определения числа изомеров с определенной молекулярной формулой нужно:

1. Выписать все возможные в данном случае скелеты.
2. Для каждого из скелетов найти все изомеры положения.
3. Рассмотреть возможность существования *цис-* и *транс-*изомеров для каждого изомера положения.
4. Используя модели молекул или способ изображения пространственной структуры на плоскости, определить, молекулы каких веществ (из рассмотренных по пунктам 1—3) хиральны.

Сказанное иллюстрируется ниже на примере соединения с молекулярной формулой C_5H_{10}:

1[1].

```
C — C — C — C — C        C — C — C — C        C — C
                             |                |     \
                             C                |      C
                                              C — C /
        1                      2                 3

C — C — C       C     C        C — C           C
|   |            \   /          \ /           / \
C — C              C         C — C — C     C — C — C — C
                  / \
                 C — C
    4              5             6               7
```

---

[1] Скелет C—C(C)(C)—C (центральный атом углерода связан с четырьмя атомами C) в данном случае невозможен, так как молекула с таким скелетом не может содержать двойную связь C═C.



2. $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$ (2а) $CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$ (2б) $CH_3{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH_2$ (2в)

3. циклопентан (3); CH_3-циклобутан (4); H_3C, CH_3 (1,1-диметилциклопропан) (5); CH_3, CH_3 (1,2-диметилциклопропан) (6); циклопропил$-CH_2{-}CH_3$ (7)

4. H_3C, H / $C{=}C$ / C_2H_5, H (1б′) H_3C, H / $C{=}C$ / H, C_2H_5 (1б″)

CH_3, H / H, CH_3 (6а) CH_3, CH_3 / H, H (6б)

У остальных веществ *цис-* и *транс-*изомеров нет.

CH_3, H / H, CH_3 (6а′) | H, CH_3 / CH_3, H (6а″)

Остальные молекулы ахиральны. Вывод: существует 13 изомерных веществ, имеющих молекулярную формулу C_5H_{10}.

СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СО СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

Со времени открытия А. М. Бутлеровым теории строения прошло более ста лет, в течение которых строение и свойства веществ познавались все более глубоко. Поэтому в настоящее время существует несколько разных по глубине, сложности и своим возможностям методов описания структуры и реакционной способности химических соединений.

В методе, который используется при дальнейшем изложении, центральным является понятие *химической связи.*

В ходе любой химической реакции происходит разрыв одних и образование других химических связей, поэтому знание их свойств,



способов образования и разрыва открывает путь к пониманию (и прогнозированию) свойств веществ.

Молекулы органических веществ построены главным образом за счет ковалентных связей. Связь такого типа образуется при перекрывании атомных орбиталей двух атомов и представляет собой общую для этих атомов пару электронов. В зависимости от симметрии перекрывания атомных орбиталей образуется σ- или π-связь, которые несколько различаются по своим свойствам.



14 *образование σ-связей в молекуле этана*

В ряде случаев для понимания свойств молекулы в целом необходимо учитывать *взаимное влияние атомов* (и групп атомов). Материальным носителем этого влияния являются электроны химических связей, поэтому его описывают как *электронные эффекты.*

Взаимное влияние, передающееся по цепи σ-связей, называется *индуктивным* (*I*) *эффектом* (атома или группы), а передающееся по цепи π-связей — *мезомерным* (*M*) *эффектом* или эффектом сопряжения.

Эти два вида электронных эффектов отличаются друг от друга, что вызвано различием в свойствах σ- и π-связей.

Итак, для выяснения химических свойств вещества нужно:

1. Рассмотреть, какие конкретно *связи* есть в его молекуле и каковы их свойства (в первую очередь прочность, полярность, поляризуемость).

2. Определить, имеются ли в молекуле *неподеленные пары валентных электронов,* которые могут быть использованы для образования новых химических связей.

3. Учесть действие *индуктивных* (*I*) и *мезомерных* (*M*) *эффектов* в тех случаях, когда они проявляются. Эти эффекты влияют на свойства отдельных химических связей и неподеленных пар валентных электронов, иногда достаточно сильно.

Реакции, проходящие с участием органических веществ, имеют свои особенности. Большинство из них идет гораздо медленнее, чем в случае неорганических соединений, так как взаимодействуют нейтральные молекулы, а не ионы. Поэтому для осуществления необходимого превращения органических веществ нередко требуется нагревание и использование катализатора. В то же время при очень сильном нагревании органические соединения разлагаются легче, чем ионные неорганические, поскольку, для того чтобы началось разложение молекулы, в ней достаточно разорвать всего одну ковалентную связь. Реакции органических соединений редко приводят к единственному продукту, обычно возможны различные направления протекания процесса. Конкуренция этих направлений определяет, какой из продуктов будет преобладать.

Если реакция (в данных условиях) *необратима,* то преимущественное направление ее протекания зависит от двух факторов: строения исходной молекулы — *статический фактор* и энергии не-



устойчивых промежуточных частиц (радикалов, катионов или анионов), которые возникают в ходе реакции из исходной молекулы,— *динамический фактор*. Из всех возможных промежуточных частиц легче образуется та, энергия которой меньше. Энергия таких частиц зависит от их строения, в частности от действия *I*- и *M*-эффектов[1]. Поэтому учесть динамический фактор — это значит рассмотреть все возможные в данной реакции промежуточные частицы и, сравнивая их строение, выбрать ту, энергия которой минимальна. Через образование именно этой частицы и пойдет реакция.

Если же реакция в данных условиях протекает как *обратимая*, то преимущественно получается более устойчивое (обладающее меньшей энергией) вещество независимо от того, через какую промежуточную частицу оно образуется. На положение равновесия в такой реакции можно влиять, используя принцип Ле Шателье.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В органических реакциях обычно участвуют радикальные, нуклеофильные или электрофильные **реагенты**.

Радикал — это частица, имеющая неспаренный электрон (например, $CH_3^{\cdot}$). Частным случаем радикальных частиц являются некоторые атомы (например, $H^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$).

Нуклеофил (в переводе с греч. «любитель» положительного заряда) — частица, обладающая неподеленной парой валентных электронов, которую она может предоставить электрофилу для образования связи. Нуклеофильными свойствами обладают анионы, а также некоторые нейтральные молекулы (например, OH^-, Cl^-, $H_2\ddot{O}$, $\ddot{N}H_3$, $R{-}\ddot{O}H$).

Электрофил (в переводе с греч. «любитель» электронов) — частица, имеющая незанятую валентную орбиталь, которая может быть использована для образования связи с нуклеофилом (за счет неподеленной пары электронов последнего). Электрофилы — это чаще всего катионы небольшого размера (например, H^+, Cl^+, Br^+, NO_2^+). Имеющие большой радиус катионы металлов (например, Na^+) электрофильными свойствами не обладают.

Органические реакции классифицируют на основании тех изменений, которые происходят с органическим веществом, хотя во многих из них принимают участие и неорганические соединения. Основой классификации служат формальный признак и механизм процесса (в особых случаях и другие характеристики).

По формальному признаку большинство органических реакций относят к одному из следующих пяти типов:

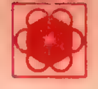
1) *замещение:*

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

(по принятой в неорганической химии классификации это реакция обмена)

---

[1] Каким образом осуществляется эта зависимость, будет показано далее на конкретных примерах.



2) *присоединение:*

$$CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CH_2-Cl$$

3) *отщепление:*

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[350\ ^\circ C]{(Al_2O_3)} CH_2=CH_2 + H_2O$$

4) *изомеризация:*

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[t]{(AlCl_3)} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

5) *разложение:*

$$C_2H_6 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} 2C + 3H_2$$

Механизм реакции — это последовательность элементарных стадий, через которые она протекает.

По механизму реакции могут быть *радикальными* или *ионными* в зависимости от того, в какие промежуточные частицы превращаются молекулы исходного органического вещества. Ионные реакции подразделяются на *нуклеофильные* и *электрофильные* в соответствии с тем, какого типа реагент первым атакует атом углерода органической молекулы. Например, галогенирование алканов — радикальное замещение (с. 134), нитрование и бромирование бензола — электрофильное замещение (с. 155), гидролиз алкилгалогенидов, сложных эфиров, амидов — нуклеофильное замещение (с. 179), реакция алкенов с галогенами — электрофильное присоединение (с. 140), взаимодействие альдегидов со спиртами — нуклеофильное присоединение (с. 172), взаимодействие хлора с бензолом при освещении — радикальное присоединение (с. 157).

Особые типы реакций органических веществ — *окисление* и *восстановление*. Под окислением в органической химии понимают введение в молекулу кислорода или потерю молекулой водорода, а под восстановлением — введение водорода или потерю кислорода. Один атом кислорода эквивалентен двум атомам водорода, поэтому, например, гидратация алкенов не является окислительно-восстановительной реакцией (это реакция присоединения):

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[(в\ воде)]{KMnO_4} \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$ окисление (см. с. 143)

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[300\ ^\circ C]{CuO} CH_3-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$$ окисление

$$CH_3-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + H_2 \xrightarrow[30\ ^\circ C]{(Pt)} CH_3-CH_2-OH$$ восстановление

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{(H_2SO_4)} CH_3-CH_2-OH$$ присоединение



ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАНЫ)

Предельными называют углеводороды, состав молекул которых отвечает общей формуле C_nH_{2n+2}.

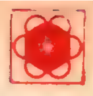
Молекулы этих веществ содержат только простые С—С и С—Н-связи. Предельные углеводороды образуют гомологический ряд.

Таблица 26. **Формулы, названия и физические свойства некоторых алканов**[1]

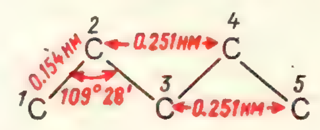
Структурная формула	Название	Температура, °С	
		плавления	кипения
CH_4	Метан	−182	−162
$CH_3—CH_3$	Этан	−183	−89
$CH_3—CH_2—CH_3$	Пропан	−187	−42
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	Бутан	−138	−0,5
$CH_3—CH(CH_3)—CH_3$	Изобутан (т), 2-метилпропан	−160	−11,7
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	Пентан	−130	+36
$CH_3—(—CH_2—)_4—CH_3$	Гексан	−95	+69
$CH_3—(—CH_2—)_5—CH_3$	Гептан	−91	+98
$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	Октан[1]	−57	+126

[1] Здесь и далее в подобных таблицах первым приведено наиболее употребительное в настоящее время название. Если оно заместительное, то другие названия не даются. В остальных случаях указывается тип этого названия (Т — тривиальное, р — радикально-функциональное), а далее приводится название по заместительной номенклатуре IUPAC.

Строение, общий обзор свойств. Молекула простейшего алкана — метана имеет форму правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах — атомы водорода. Углы между осями связей С — Н составляют 109°28′ (4). В молекулах других предельных углеводородов углы между связями (как С—Н, так и С—С) имеют такое же значение. Для описания формы молекул используется понятие *гибридизация атомных орбиталей* (с. 26). В алканах все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации (14). Таким образом, атомы углерода в углеродной цепи не находятся на одной прямой. Расстояние между соседними атомами углерода (точнее, их ядрами) строго фиксировано — это *длина химической связи* С—С (0,154 нм). Расстояния $C_1—C_3$, $C_2—C_4$ и т. д. (через один атом) тоже постоянны, так как постоянен угол между связями —



валентный угол. Расстояния между более удаленными атомами углерода могут изменяться (в некоторых пределах) в результате вращения вокруг σ-связей. Такое вращение не нарушает перекрывания орбиталей, образующих σ-связь, поскольку эта связь имеет осевую симметрию.



Разные формы одной молекулы, образующиеся при вращении групп атомов вокруг σ-связей, называют *конформациями.*

Они различаются по энергии, но это различие невелико (12—45 кДж/моль). Более устойчивы такие конформации алканов, в которых атомы расположены возможно дальше друг от друга (отталкивание электронных оболочек). Переход от одной конформации к другой осуществляется за счет энергии теплового движения. Для изображения конформаций используют специальные пространственные формулы, например формулы Ньюмена[1], или рисунки 15.

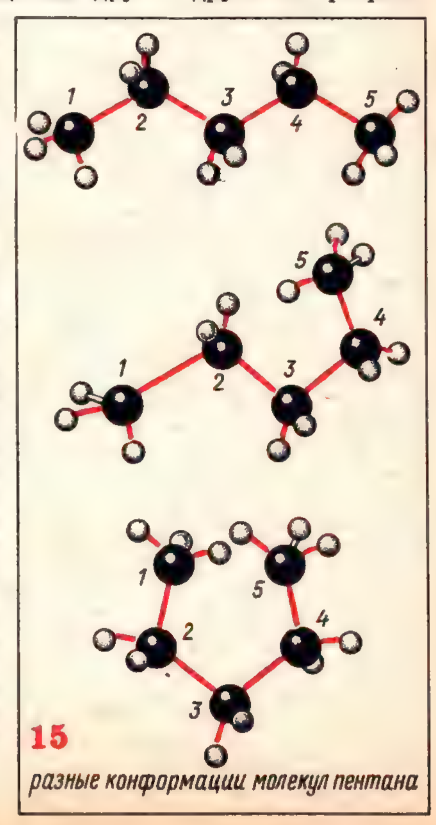
Следует различать понятия *конформация* и *конфигурация*: разные конформации могут превращаться друг в друга без разрыва химических связей, а для превращения молекулы с одной конфигурацией в молекулу с другой конфигурацией требуется разрыв химических связей.

В гомологическом ряду алканов из четырех типов изомерии (с. 124) встречаются два: изомерия скелета и оптическая изомерия.

Химические свойства алканов определяются свойствами связей, имеющихся в их молекулах, поскольку химические превращения — это разрыв и образование связей между атомами. Связи С—С и С—Н ковалентные, простые (σ), практически неполярные, достаточно прочные, имеющие низкую поляризуемость, поэтому:

1) алканы вступают главным образом в такие реакции, которые идут с гомолитическим разрывом связей;

2) по сравнению с органическими соединениями других клас-



15
разные конформации молекул пентана

[1] См.: Потапов В. М., Чертков И. Н. Строение и свойства органических веществ. М., Просвещение, 1980, с. 24—25.



сов алканы обладают низкой реакционной способностью (их за это назвали *парафинами* — «лишенными сродства»). Так, алканы устойчивы к действию водных растворов кислот, щелочей и окислителей (например, перманганата калия) даже при кипячении.

Поскольку в алканах отсутствуют кратные связи, то реакции присоединения к ним других молекул невозможны.

Наиболее характерны для алканов *реакции замещения*, протекающие по радикальному механизму.

При сильном нагревании алканы подвергаются *разложению*; нагревание их в присутствии платины или никеля приводит к *отщеплению водорода*. Алканы могут также вступать в реакции *изомеризации*.

Физические свойства. Молекулы предельных углеводородов неполярны, поэтому они в общем слабо притягиваются друг к другу; температуры кипения и плавления этих веществ достаточно низкие (табл. 26). С увеличением числа углеродных атомов растет масса молекул и их взаимное притяжение, что ведет к постепенному повышению температур плавления и кипения. Из-за неполярности молекул алканы хорошо растворяются в малополярных растворителях (бензол, хлороформ) и не растворяются в растворителях высокой полярности (вода).

Химические свойства. К *реакциям радикального замещения* относится, например, *взаимодействие с галогенами*. Фтор реагирует очень энергично (как правило, со взрывом), при этом рвутся все С—Н- и С—С-связи, и в результате образуются соединения CF_4 и HF. Практического значения реакция не имеет. Иод с алканами не взаимодействует. Реакции с хлором или бромом идут либо при освещении, либо при сильном нагревании; при этом происходит замещение водорода на атом галогена, например:

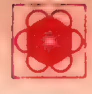
$$CH_3—CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3—CH_2—Cl + HCl$$

Энергия разрыва связи Cl—Cl («прочность» связи) равна 239 кДж/моль, а связей С—Н и С—С в этане — 409 и 372 кДж/моль соответственно. Поэтому сначала разрывается связь в молекуле галогена, как наименее прочная (первая стадия):

$$Cl \vdots Cl \xrightarrow[\text{или } t]{h\nu} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

Затем атом хлора взаимодействует с молекулой алкана (вторая стадия). Здесь в принципе возможны три направления процесса:

$$CH_3—CH_3 + Cl^{\bullet} \rightarrow \begin{cases} \text{I} \rightarrow CH_3—\dot{C}H_2 + HCl + 19 \text{ кДж/моль} \\ \text{II} \rightarrow CH_3—CH_2—Cl + H^{\bullet} - 74 \text{ кДж/моль} \\ \text{III} \rightarrow CH_3—Cl + \dot{C}H_3 - 21 \text{ кДж/моль} \end{cases}$$



Энергетически наиболее выгодно направление (I) — в этом случае затраты энергии на разрыв старой связи в большей степени компенсируются энергией, которая выделяется при образовании новой (см. схему реакции). Практически реализуется только это направление.

Образовавшийся на второй стадии *свободный алкильный радикал* обладает высокой энергией и, значит, большой химической активностью. Поэтому он быстро реагирует с молекулой хлора (которых в реакционной смеси много) — это третья стадия:

$$CH_3{-}CH_2^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl + Cl^{\bullet}$$

Вторая и третья стадии далее многократно повторяются — идет *свободнорадикальная цепная реакция*. Первая стадия называется *инициированием цепи*, вторая и третья — *ростом цепи*. При встрече радикалов (что случается достаточно редко) происходит *обрыв цепи:*

$$CH_3{-}CH_2^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl$$
$$CH_3{-}CH_2^{\bullet} + CH_3{-}CH_2^{\bullet} \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$
$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow Cl{-}Cl$$

Легкость замещения зависит от прочности разрывающейся связи. Прочность третичной связи С—Н 377 кДж/моль, вторичной — 395 кДж/моль, первичной — 409 кДж/моль, а связи С—Н в метане 436 кДж/моль. Поэтому наиболее легко замещаются атомы водорода, связанные с третичным атомом углерода, а наиболее трудно — атомы водорода в метане.

Хлорирование алканов имеет промышленное значение. Например, из метана получают хлорметан CH_3Cl, дихлорметан CH_2Cl_2 и трихлорметан (хлороформ) $CHCl_3$. Последние два вещества являются важными органическими растворителями. Тетрахлорметан CCl_4 при хлорировании метана почти не образуется, его производят другим методом. В лаборатории для получения галогенопроизводных предельных углеводородов чаще используют бромирование; одна из причин этого — неудобство работы с газообразным хлором.

Окисление алканов кислородом воздуха также относится к реакциям радикального замещения. Оно начинается с отрыва атома водорода молекулой кислорода (которая представляет собой бирадикал) и далее идет как *разветвленная цепная реакция*. Количество радикалов в ходе реакции увеличивается. Процесс сопровождается выделением большого количества теплоты, рвутся уже не только С—Н-, но и С—С-связи, так что в результате образуются оксид углерода (IV) и вода. Реакция может протекать как горение или приводить к взрыву:

$$2C_nH_{2n+2} + (3n+1)O_2 \rightarrow 2nCO_2 + (2n+2)H_2O$$

При обычной температуре реакция окисления не идет; ее можно инициировать либо поджиганием, либо действием электрического разряда.

За разработку теории разветвленных цепных реакций (главным образом реакций окисления) выдающийся советский химик академик Н. Н. Семенов в 1956 г. удостоен высшей научной награды — Нобелевской премии.



Сжигание углеводородов (из них состоят природный газ, бензин, керосин, солярные масла, мазут) дает бóльшую часть потребляемой в настоящее время человечеством энергии. И это несмотря на то, что углеводороды являются ценнейшим химическим сырьем и их запасы ограничены. На химическую переработку сейчас идет лишь 6% добываемой нефти. Применение каталитических методов сжигания топлива позволит в два раза поднять коэффициент его использования (сейчас в среднем по стране этот коэффициент равен 0,45) и тем самым решит вопрос обеспечения Большой Химии углеводородным сырьем. Эти методы разработаны коллективом Института катализа Сибирского отделения Академии наук СССР под руководством академика Г. К. Борескова.

При сильном нагревании (выше 1000°С) алканы полностью *разлагаются* на углерод и водород. Эта реакция называется *пиролизом*. Например, для метана:

$$CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} C + 2H_2$$

Если метан пропускать через нагретую зону очень быстро, а затем сразу охлаждать водой, то в результате образуется ацетилен — продукт соединения между собой частиц CH, которые возникли в процессе разложения метана, но сами разложиться далее не успели:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} H{-}C{\equiv}C{-}H + 3H_2$$

Эта реакция является основой промышленного процесса, называемого *крекингом* (неполным разложением) метана.

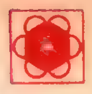
Крекинг гомологов метана проводят при более низкой температуре (~600°С). При этом рвутся преимущественно C—C-связи, как менее прочные. В результате образуются свободные радикалы, причем в достаточно большом количестве. Поэтому они реагируют как с молекулами алкана, так и друг с другом, в обоих случаях отрывая атом водорода. Кроме того, в радикалах при температуре крекинга легко разрывается C—C-связь, находящаяся в β-положении к радикальному центру, что приводит к образованию молекулы этилена и нового радикала. Например, крекинг пропана включает следующие стадии:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2-CH_3$$
$$CH_3^{\bullet} + CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3-{}^{\bullet}CH-CH_3$$
$$C_2H_5^{\bullet} + CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow C_2H_6 + {}^{\bullet}CH_2-CH_2-CH_3$$
$$CH_3^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow CH_4 + CH_2=CH_2$$
$$C_2H_5^{\bullet} + CH_3-{}^{\bullet}CH-CH_3 \rightarrow C_2H_6 + CH_3-CH=CH_2$$
$$CH_3-CH_2-CH_2^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + CH_2=CH_2 \text{ и т. д.}$$

При крекинге образуется также некоторое количество водорода (за счет разрыва связей C—H). Димеризация радикалов при 600 °С почти полностью отсутствует.

Итак, крекинг алканов приводит к образованию смеси алканов и алкенов меньшей молекулярной массы:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{600\ ^\circ C} \left| \begin{array}{l} CH_4,\ CH_3{-}CH_3,\ H_2 \text{ (мало)} \\ CH_2{=}CH_2,\ CH_3{-}CH{=}CH_2 \end{array} \right.$$



В промышленности крекингу подвергают мазут и солярные масла — высококипящие фракции, получаемые при перегонке нефти. В их состав входят углеводороды с большим числом атомов углерода в молекуле. В результате получают *бензин* — смесь углеводородов, молекулы которых имеют меньший размер. Кроме *термического*, используют также *каталитический крекинг*, который позволяет проводить процесс при более низкой температуре (снижается количество продуктов глубокого разложения) и получать бензин более высокого качества (поскольку образуется много разветвленных углеводородов). Катализаторы крекинга алюмосиликатные (на основе Al_2O_3 и SiO_2).

Нагревание алканов до 300—350 °С (при этой температуре крекинг еще не идет) в присутствии катализатора (платины или никеля) приводит к *дегидрированию* — отщеплению водорода. При этом образуются главным образом алкены, но возможно образование и циклоалканов, содержащих пяти- или шестичленные циклы:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{(Pt),\ 300\ ^\circ C}$$

$$\longrightarrow \left| \begin{array}{l} CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3 \\ CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \right.$$

и небольшое количество метилциклопентана

Такое течение процесса связано с тем, что *катализатор избирательно ослабляет связи С—Н.*

При нагревании с безводным хлоридом алюминия алканы с нормальной цепью углеродных атомов *изомеризуются* в разветвленные (этот же процесс происходит в условиях каталитического крекинга):

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[t]{(AlCl_3)} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Получение. Основным источником предельных углеводородов служат природный газ и нефть. Однако некоторые алканы приходится синтезировать из других соединений. В промышленности наиболее часто применяют гидрирование соответствующего алкена. Именно так получают 2,2,4-триметилпентан (*изооктан*) — ценное моторное топливо. В теоретическом отношении интересен синтез метана из элементов, который идет при 500 °С. Реакция слабоэкзотермична. Сильное повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону разложения метана (принцип Ле Шателье):

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + 75\ кДж/моль$$

Применение. Бóльшая часть алканов до сих пор используется как топливо. Крекинг и дегидрирование алканов приводят к непредельным углеводородам, на базе которых получают огромное коли-



чество других органических веществ. Из метана получают сажу, ацетилен и водород (пиролизом и крекингом). Наибольшее количество водорода из метана можно получить его *конверсией* (нагреванием с водяным паром до 1000°С в присутствии катализатора):

$$CH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{(катал.), 1000 °C}} CO_2 + 4H_2$$

Из метана и воды получают также *синтез-газ*:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\text{(Ni), 800 °C}} CO + 3H_2$$

ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ)

Ациклические углеводороды, имеющие в молекуле одну двойную связь, образуют гомологический ряд алкенов.

Общая формула этих соединений C_nH_{2n}. Их часто называют *этиленовыми* (по названию простейшего представителя — этилена).

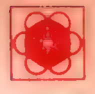
Таблица 27. **Формулы, названия и физические свойства некоторых алкенов**

Структурная формула	Название		Температура, °С	
			плавления	кипения
$CH_2{=}CH_2$	Этилен (т), этен		−170	−104
$CH_3{-}CH{=}CH_2$	Пропилен (т), пропен		−185	−47
$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	Бутен-1		−130	−5
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$	Бутен-2	*цис*-изомер	−139	+3,7
		транс-изомер	−105	+1

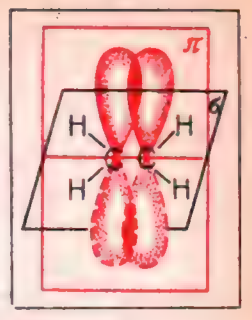
Строение, общий обзор свойств. В молекуле этилена оба атома углерода находятся в состоянии sp^2-гибридизации: одна s- и две p-орбитали смешиваются по форме, давая три гибридные орбитали, которые образуют σ-связи. Третья p-орбиталь каждого из этих двух атомов используется для образования π-связи между ними и поэтому в гибридизации не участвует. Все атомы молекулы этилена (и все σ-связи) лежат в одной плоскости, угол между σ-связями равен 120°. p-Орбитали обоих атомов углерода ориентированы перпендикулярно этой плоскости, при их «боковом» перекрывании образуется π-связь. Плоскость π-связи (условная плоскость, в которой лежит максимум ее электронной плотности) перпендикулярна плоскости σ-связей[1] 16.

---

[1] Здесь и далее в рисунках такого типа σ-связи изображены обычным валентным штрихом, а образующие π-связи (или единую π-систему) p-орбитали показаны красным цветом.



В молекулах гомологов этилена с фрагментом >C=C< связаны алкильные группы (от одной до четырех). Для алкенов, кроме изомерии скелета, возможна изомерия положения двойной связи (например, бутен-1 и бутен-2) и геометрическая изомерия — расположение заместителей по одну (*цис*) или по разные (*транс*) стороны от плоскости π-связи. Поскольку вращение вокруг двойной связи невозможно (оно привело бы к разрыву π-компоненты), то в случае *цис*- и *транс*-изомеров мы имеем дело с разными конфигурациями, а не с разными конформациями одной молекулы (с. 133).



16

Двойная связь C=C короче и в целом прочнее простой связи C—C. Из сравнения приведенных цифр (табл. 28) видно, что прочность

Таблица 28

Связь	Длина, нм	Энергия разрыва, кДж/моль
C—C	0,154	352
C=C	0,134	587

π-связи, равная 587 — 352 = 235 (кДж/моль), меньше, чем прочность σ-связи (352 кДж/моль). Это связано с тем, что «боковое» перекрывание орбиталей менее эффективно, чем «лобовое», а также с большей удаленностью π-электронов от ядер. По тем же причинам поляризуемость π-связи выше, чем поляризуемость σ-связи. Очень важно, что π-связь (в отличие от σ-связи C—C) пространственно более доступна для атаки. Двойная связь в целом — место повышенной электронной плотности ($4\bar{e}$ приходятся на 0,134 нм, а у простой $2\bar{e}$ — на 0,154 нм).

В итоге получается, что самым реакционноспособным местом в молекуле алкена является π-связь. Поэтому:

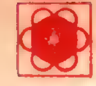
1. Для алкенов наиболее характерны реакции *присоединения*. Их протекание приводит к разрыву одной π-связи в молекуле алкена и одной σ-связи в молекуле реагента и к образованию двух σ-связей в продукте реакции:

$$>C\overset{\pi}{=}C< + X\overset{\sigma}{-}Y \rightarrow >\underset{X}{\overset{\sigma}{C}}-\underset{Y}{\overset{\sigma}{C}}<$$

К алкенам присоединяются галогены, кислоты, вода (в присутствии кислот), водород (на Pt или Ni). В ходе этих реакций π-связь разрывается под действием либо радикальных, либо (чаще) электрофильных реагентов (например, катиона H^+). Особый случай реакций присоединения — полимеризация.

2. Алкены легко *окисляются* по π-связи.

По **физическим свойствам** алкены похожи на алканы, так как их молекулы тоже практически неполярны.



Химические свойства. В присутствии катализатора (Pt или Ni) алкены присоединяют водород. Это реакция *гидрирования*:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{(Pt),\ 20\ ^\circ C} CH_3{-}CH_3$$

Алкены обесцвечивают бромную воду, присоединяя бром (*качественная реакция*). Сначала молекула брома образует с алкеном так называемый π-комплекс. При этом обе молекулы поляризуют друг друга, в результате чего связь Br—Br разрывается гетеролитически (с. 23). Возникающий катион Br^+ притягивает к себе пару электронов π-связи и образует за счет нее σ-связь с атомом углерода, а на соседний углеродный атом переходит положительный заряд.

Ионы, в которых положительный заряд находится на атоме углерода, называют *карбокатионами*.

Такие ионы химически очень активны, поскольку для углерода нехарактерно заряженное состояние. Образовавшись, они тут же реагируют с анионом брома:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow \left[\begin{matrix}CH_2{=}CH_2\\ \vdots \\ Br_2\end{matrix}\right] \rightarrow \underset{\text{карбокатион}}{\overset{+}{C}H_2{-}CH_2{-}Br} + Br^- \rightarrow \begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ | \quad\quad |\\ Br \quad\ \ Br\end{matrix}$$

Итак, реакция алкенов с бромом имеет ионный механизм — это *электрофильное присоединение* (с. 131). Аналогично идет присоединение кислот (HCl, H_2SO_4) и воды в кислой среде.

В случае взаимодействия несимметричного реагента с несимметричным алкеном встает вопрос о преимущественном направлении реакции.

Присоединение галогеноводородов, кислот и воды к алкенам происходит так, что атом водорода соединяется с тем углеродным атомом, с которым уже связано большее число атомов водорода, т. е. с наиболее гидрогенизированным (*правило Марковникова*). Например:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow \begin{matrix}CH_3{-}CH{-}CH_3\\ |\\ Cl\end{matrix}$$

Рассмотрим причины такого протекания реакции. Сначала выясним, как распределена электронная плотность в нереагирующей молекуле пропена. Эта молекула обладает небольшим дипольным моментом (~0,3 D), происхождение которого следующее: электроотрицательность sp^2-гибридного атома углерода выше, чем sp^3-гибридного (с. 150), поэтому электронная плотность простой связи C—C смещается от метильной группы в сторону двойной связи. Электроны π-связи при этом сдвигаются к крайнему атому углерода.

Способность метильной и других алкильных групп подавать электронную плотность по σ-связи к электронодефицитному центру называется *положительным индуктивным эффектом* (+*I*).

Чтобы показать направление индуктивного эффекта, черточку, обозначающую σ-связь, заменяют прямой стрелкой. Смещение π-электронов показывают изогнутой стрелкой: $CH_3{\rightarrow}CH{=}\overset{\frown}{C}H_2$. По-



скольку π-связь поляризуется сильнее, чем σ-связь, то крайний атом углерода имеет частичный отрицательный заряд: $CH_3-\overset{\delta+}{CH}=\overset{\delta-}{CH_2}$. Такое распределение зарядов благоприятствует присоединению протона (из HCl) к первому атому углерода (*статический фактор*).

Гораздо большее значение имеет *динамический фактор* — устойчивость промежуточных частиц. В результате присоединения протона к пропену могут образоваться два карбокатиона (I и II). В этих частицах «катионный» атом углерода притягивает к себе электронную плотность от алкильных групп, в результате чего на них переходит часть положительного заряда, а на самом этом атоме заряд уменьшается. Другими словами, действие $+I$-эффекта алкильных групп, связанных с несущим положительный заряд атомом углерода, приводит к некоторой *делокализации заряда* (его рассредоточению по большему числу атомов), что снижает энергию частицы. Степень такой делокализации во вторичном катионе (II) выше, чем в первичном (I), поскольку она осуществляется при участии двух алкильных групп, а не одной, как в первичном катионе. Поэтому вторичный катион обладает меньшей энергией, чем первичный, и соответственно значительно легче образуется[1]. Дальнейшее присоединение к нему аниона хлора приводит к конечному продукту реакции:

$$CH_3-CH=CH_2 + HCl \rightarrow \begin{cases} CH_3-CH_2\rightarrow\overset{+}{C}H_2 + Cl^- \quad (I) \\ CH_3\rightarrow\overset{+}{C}H\leftarrow CH_3 + Cl^- \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \quad (II) \end{cases}$$

В случае пропена (и других алкенов) статический и динамический факторы действуют согласованно. Для некоторых других непредельных соединений их действие не согласовано. В этих случаях направление присоединения обычно определяется динамическим фактором: реакция идет через наиболее устойчивую промежуточную частицу.

Взаимодействие алкенов с концентрированной серной кислотой приводит к *алкилсульфату:*

$$CH_3-CH=CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + HSO_4^- \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle O-SO_2-OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

При действии 70-процентного раствора серной кислоты промежуточный карбокатион атакуется молекулой воды (нуклеофильность молекул $H_2\ddot{O}$ и ионов HSO_4^- примерно одинакова, но первых в растворе содержится больше). В результате получается спирт — продукт присоединения воды к молекуле алкена. Это реакция *гидратации алкенов*; кислота в ней играет роль катализатора:

---

[1] Энергия третичных карбокатионов еще ниже, чем вторичных.



$$CH_3-CH=CH_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + HSO_4^- + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{H\ \ \ \ H}{\overset{CH_3-CH-CH_3}{\overset{|}{O^+}}} + HSO_4^- \rightleftharpoons \underset{OH}{\overset{|}{CH_3-CH-CH_3}} + H_2SO_4$$

Гидратацией этилена в промышленности получают этанол (с. 216).

Если алкен реагирует с небольшим количеством концентрированной серной кислоты, то карбокатион атакуется не ионом HSO_4^- (их мало), а другой молекулой алкена. Многократное повторение этого акта приводит к образованию высокомолекулярного вещества, молекулы которого состоят из десятков и сотен тысяч атомов. Такие соединения обычно называют *полимерами* (*поли* по-гречески означает «много», *мерос* — «часть»), а их молекулы — *макромолекулами:*

$$nCH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow (n-1)CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 + HSO_4^- \rightarrow$$

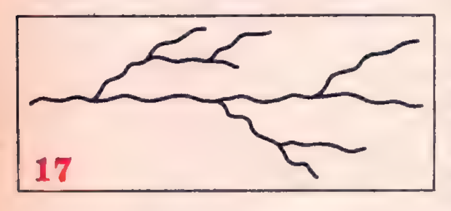
$$\rightarrow (n-2)CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2 + HSO_4^- \rightarrow$$

$$\rightarrow (n-3)CH_2{=}CH_2 + H{-}(-CH_2{-}CH_2{-})_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2 + HSO_4^- \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots \rightarrow H{-}(-CH_2{-}CH_2{-})_n{-}O{-}SO_3H$$

Реакцию соединения большого числа молекул в макромолекулы полимера называют *полимеризацией.*

Вещество, полимеризацией которого получают полимер, называют *мономером.*



17

Полимеры могут иметь *линейное* (цепное), *разветвленное* (17) или *пространственное* строение. В последнем случае весь образец полимера — это одна трехмерная молекула; примеры: алмаз, резина и эбонит, фенолформальдегидная пластмасса (бакелит).

Если в макромолекулах линейного полимера повторяется один и тот же структурный фрагмент, то его называют *структурно-регулярным полимером.* Строение многих таких полимеров изображается формулой:

$$X{-}(-CH_2{-}\underset{Z}{\underset{|}{CH}}{-})_n{-}Y$$

$(-CH_2{-}\underset{Z}{\underset{|}{CH}}-)$ — *структурное (элементарное) звено,* где Z — заместитель (в случае полиэтилена Z — атом водорода, а в случае полипропилена — группа $-CH_3$); X и Y — *концевые группы; n — степень полимеризации.*



В процессе реакций полимеризации образуются макромолекулы разной длины, так что величина n соответствует некоторому среднему значению *степени полимеризации*. Она обычно весьма велика, поэтому при подсчете средней молекулярной массы полимера концевые группы можно не учитывать и считать, что

$$M_{\text{полимера}} = n \cdot M_{\text{элементарного звена}}$$

Нередко используют *упрощенные структурные формулы полимеров*, в которых концевые группы не указаны, например: $(-CH_2-\underset{\substack{|\\ Z}}{CH}-)_n$. Следует, однако, иметь в виду, что природа концевых групп в немалой степени влияет на многие свойства полимера, в частности на его термическую и химическую устойчивость.

Полимеризация может происходить и по *радикальному механизму*. В качестве *инициатора* для проведения радикальной полимеризации используют кислород (молекула O_2 — бирадикал), перекисные соединения (они содержат непрочную связь O—O) или другие вещества, способные служить источниками свободных радикалов. В последнее время все шире применяют *металлокомплексные катализаторы*, на которых происходит координационная полимеризация (катализатор образует комплекс с растущей полимерной цепью).

Полимеры обладают ценными физико-механическими свойствами и поэтому широко применяются в технике, народном хозяйстве и в быту (конструкционные и эластичные материалы, пленки, волокна).

Окисление алкенов происходит очень легко. Изменение окраски водного раствора перманганата калия — вторая *качественная реакция на алкены*. В результате ее образуется диол (другое название — гликоль):

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \xrightarrow{20\,°C} 2KOH + 2MnO_2 + 3\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}$$

этиленгликоль (т),
этандиол-1,2

Алкены **получают** крекингом и дегидрированием алканов, отщеплением воды от спиртов (с. 166), а также отщеплением галогеноводорода от молекулы алкилгалогенида, например:

$$CH_3-CH_2-CH_2-Br + NaOH \xrightarrow[\text{(в спирте)}]{t} CH_3-CH{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

Этилен в промышленности получают главным образом высокотемпературным (~700 °C) крекингом предельных углеводородов.

Применение. 1. Присоединением к алкенам галогенов или галогеноводородов получают галогенопроизводные, которые используют для синтеза более сложных веществ, а также в качестве растворителей (например, дихлорэтан CH_2Cl-CH_2Cl).

2. Присоединением воды получают спирты.

3. Большое количество алкенов (в первую очередь этилена и пропилена) идет на производство полимерных материалов.

4. Этилен — главное сырье современной промышленности основного органического синтеза. Непосредственно из него получают уксусный альдегид ($CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[(PdCl_2+CuCl_2)]{O_2} CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$), хлорвинил ($CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[500\ ^\circ C]{Cl_2} CH_2{=}CHCl$), этиловый спирт, стирол, винилацетат ($CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[(PdCl_2+CuCl_2)]{O_2,\ CH_3COOH} CH_2{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3$), окись этилена ($CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[(Ag)]{O_2,\ 280^\circ C} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2}$) и другие соединения.

5. Этилен ускоряет созревание плодов, поэтому его добавляют в атмосферу теплиц.

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2}. Уменьшение числа атомов водорода на два приводит к появлению в молекуле либо одной π-связи, либо цикла (алкены и циклоалканы, общая формула C_nH_{2n}). Потеря еще двух атомов водорода дает соединения с общей формулой C_nH_{2n-2}, которые содержат в своих молекулах либо две π-связи (диеновые и ацетиленовые углеводороды), либо одну π-связь и один цикл (циклоалкены), либо два цикла (бициклические углеводороды) — всего четыре изомерных класса.

Строение, общий обзор свойств. В молекулах диеновых углеводородов имеются две двойные связи. Они могут располагаться рядом (такие связи называют кумулированными, а соединения — кумуленами или *алленами*), через одну простую С—С-связь (диены с сопряженными связями) или через две и более простые связи С—С (*диены с изолированными двойными связями*):

$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ пентадиен-1,2

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ пентадиен-1,3

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ пентадиен-1,4

Кроме изомерии положения кратных связей, в диенах возможна геометрическая изомерия:

$$\underset{CH_3}{\overset{H}{>}}C{=}C\overset{H}{<}CH_2{-}CH_2{-}\overset{H}{>}C{=}C\underset{H}{\overset{CH_2{-}CH_3}{<}}$$

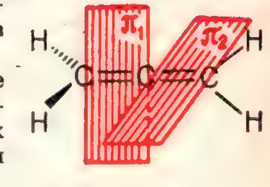
нонадиен-2-цис-6-транс



Если двойные связи изолированы друг от друга, то они практически не оказывают взаимного влияния — химия соответствующих соединений не отличается от химии алкенов.

В алленах средний атом углерода находится в состоянии *sp*-гибридизации. π-Связи образованы двумя его «чистыми» *p*-орбиталями, поэтому их плоскости взаимно перпендикулярны.

Для замещенных алленов возможна оптическая изомерия. Так, пентадиен-2,3 ($CH_3—CH=C=CH—CH_3$) существует в виде двух зеркальных изомеров. Аллены — очень активные соединения; химия их довольно сложна и в школе не рассматривается.



Наибольшее теоретическое и прикладное значение имеют диены с сопряженными двойными связями. В их молекулах облака соседних π-связей перекрываются также по π-типу, при этом образуется *единая π-система* (18).

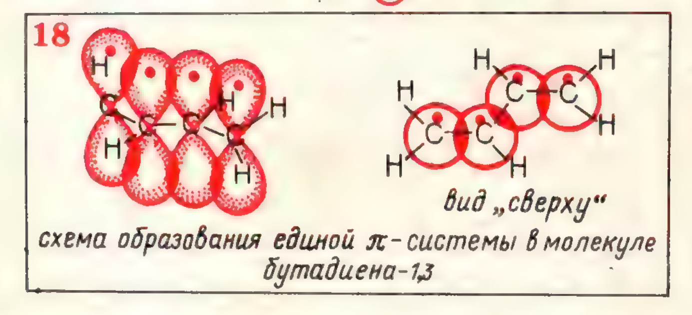


схема образования единой π-системы в молекуле бутадиена-1,3

Образование общей π-системы называют *сопряжением* (или *мезомерией*).

Оно снижает энергию молекулы (стабилизирует ее), так как приводит к эффективной *делокализации* π-электронов.

Химические свойства. Сопряженные диены, будучи непредельными соединениями, вступают в те же реакции, что и алкены, в первую очередь в реакции *присоединения, полимеризации* и *окисления*. Присоединение может быть электрофильным (наиболее распространенный случай), радикальным или гетерогенно-каталитическим (например, гидрирование идет в присутствии платины или никеля). Процесс протекает ступенчато, т. е. сначала присоединяется одна молекула реагента (HCl, Br_2 и т. д.), а затем вторая. Главная особенность химии сопряженных диенов в том, что на первой ступени образуется не только обычный продукт *1,2-присоединения*, но и продукт *1,4-присоединения* (который иногда даже преобладает):

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{\text{1,2-присоединение}} \underset{\displaystyle Br}{CH_2}-\underset{\displaystyle Br}{CH}-CH=CH_2$$

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{\text{1,4-присоединение}} \underset{\displaystyle Br}{CH_2}-CH=CH-\underset{\displaystyle Br}{CH_2}$$



Такое течение реакции наглядно показывает, что двойные связи реагируют не каждая сама по себе, а как единая π-система.

Для понимания того, почему образуется продукт 1,4-присоединения, необходимо рассмотреть механизм процесса. Присоединение брома к непредельным соединениям происходит по электрофильному механизму (с. 140). Взаимодействие молекулы бутадиена-1,3 с катионом Br^+ может привести к двум карбокатионам (I и II). Реально образуется только катион (I), поскольку он значительно более устойчив; следовательно, его возникновение требует меньших затрат энергии:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow \begin{cases} \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2 + Br^- \quad (I) \\ \overset{+}{C}H_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH{=}CH_2 + Br^- \quad (II) \end{cases}$$

Причина повышенной устойчивости катиона (I) — в сопряжении катионного центра с расположенной рядом π-связью. Атом углерода, несущий заряд «+», находится с состоянии sp^2-гибридизации, и его p-орбиталь не занята электронами. Боковое перекрывание этой орбитали с p-орбиталью соседнего атома углерода, которая принимает участие в образовании π-связи, приводит к созданию в катионе единой π-системы:

Br—H₂C, C—C—C, H, H, H, H (схема перекрывания p-орбиталей)

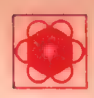
Карбокатионы, в которых рядом с несущим положительный заряд атомом углерода расположена двойная связь C=C, называют *катионами аллильного типа*.

В таких катионах за счет сопряжения делокализованы не только π-электроны, но и положительный заряд[1]. Особенность катионов аллильного типа в том, что в них заряд несут лишь крайние атомы углерода из трех, образующих π-систему. *На среднем атоме углерода аллильной системы заряд отсутствует.* Обычные классические формулы не в состоянии передать строение подобных мезомерных частиц, поэтому для его изображения приходится применять более сложные способы, например:

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}{-}\overset{+}{C}H{-}CH{=}CH_2 \leftrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2$$

---

[1] Именно поэтому сопряжение стабилизирует катионы (и анионы) в большей степени, чем молекулы.



Знак «↔» соединяет так называемые *граничные структуры* и показывает, что действительное электронное строение катиона промежуточное между ними (сами граничные структуры не существуют как таковые). Поэтому в данном случае речь идет не о превращении одной частицы в другую (оно обозначалось бы знаком равновесия ⇄), а об изображении строения одной частицы, в данном случае катиона.

Атака мезомерного катиона нуклеофилом (в данной реакции анионом Br^-) приводит к продуктам 1,2- и 1,4-присоединения, поскольку именно второй и четвертый атомы углерода несут в этом катионе положительный заряд:

$$\left\{ \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH_2}}-\overset{+}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH_2} \longleftrightarrow \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH_2}}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH}-\overset{+}{\mathrm{CH_2}} \right\} \xrightarrow{Br^-} \begin{cases} \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH_2}}-\underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH}}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH_2} \\ \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH_2}}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH}-\underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH_2}} \end{cases}$$

При избытке брома образуется тетрабромид:

$$\left. \begin{array}{l} \mathrm{Br}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CHBr}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH_2} + \mathrm{Br_2} \\ \mathrm{Br}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{Br} + \mathrm{Br_2} \end{array} \right] \rightarrow \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH_2}}-\underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH}}-\underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH}}-\underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH_2}}$$

Аналогичным образом *присоединяются хлор, галогеноводороды, вода* (в присутствии сильных кислот) и некоторые другие вещества. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависит от природы реагента и от условий реакции, главным образом от температуры и применяемого растворителя.

Полимеризация диеновых углеводородов, которая может происходить по катионному, радикальному, координационному и даже анионному (под действием натрия) механизму, приводит к образованию полимеров, обладающих высокой эластичностью и напоминающих природный каучук. Получение синтетических каучуков — основная область применения диеновых углеводородов (главным образом бутадиена и изопрена).

КАУЧУКИ. РЕЗИНА

Природный каучук выделяют из млечного сока некоторых растений, главным образом гевеи. Исследование каучука показало, что это углеводород, имеющий простейшую формулу C_5H_8 и очень большую молекулярную массу. При сильном нагревании он разлагается, давая изопрен (2-метилбутадиен-1,3):

$$\underset{\text{каучук}}{(C_5H_8)_n} \rightarrow n\,\mathrm{CH_2}=\underset{\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH_2}$$

Таким образом, *натуральный каучук — полимер изопрена* (линейного строения). Наиболее важным его свойством является высокая



эластичность — способность значительно растягиваться под действием внешней нагрузки и восстанавливать свою форму после снятия последней.

Другой природный полимер изопрена — *гуттаперча* — не обладает эластичностью. Причина такой разницы в свойствах заключена в разном строении молекул. И каучук, и гуттаперча обладают как *структурной регулярностью* (все изопреновые фрагменты в их макромолекулах соединены друг с другом по 1,4-типу), так и *стереорегулярностью*. Отличие в том, что в каучуке фрагменты полимерной цепи у каждой двойной связи расположены в *цис*-конфигурации, а в гуттаперче — в *транс*-конфигурации. Оба полимера имеют, таким образом, одну и ту же структурную формулу $(-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-)_n$,

но разные пространственные:

CH3 CH3 CH3 CH3

фрагмент макромолекулы натурального каучука

CH3 CH3 CH3 CH3

фрагмент макромолекулы гуттаперчи

Межмолекулярное притяжение в гуттаперче значительно сильнее, так как ее молекулы в вытянутой конформации могут расположиться ближе друг к другу, чем молекулы каучука, у которого такому сближению мешают направленные в разные стороны метильные группы. Поэтому тепловое движение скатывает молекулы каучука в клубки (глобулы). Растягивая образец каучука, мы разворачиваем глобулы, а когда отпускаем, то тепловое движение вновь скатывает молекулы. В гуттаперче все молекулы вытянуты (не свернуты в глобулы); попытка растянуть образец приводит к его разрыву.

Изделия из каучука обладают рядом недостатков: они липкие, со временем теряют форму («текут»), при понижении температуры теряют эластичность. Поэтому до открытия процесса вулканизации использование каучука было незначительным.

Вулканизация — это нагревание смеси каучука с небольшим количеством серы и наполнителем[1], предварительно сформованной в виде будущего изделия.

В результате вулканизации молекулы каучука «сшиваются» между собой дисульфидными мостиками в одну трехмерную макромолекулу, и образуется пространственный полимер — *резина:*

---

[1] Наполнитель — это чаще всего сажа или порошок мела.

```
                      ⋮
                      S
                     /
                   S         CH3                           CH3
                    \        |                             |
                     CH—CH2—CH2—C=CH—CH2—CH2—C=...
                    /
      ...—CH2—C
              |  \
 каучук S8, t→  CH3  S
                     |
                     S
                     |   CH—CH2—CH2—C=CH—CH2—CH2—...
                     |  /  |          |
         ...—CH2—C     S          CH3
                     |      \
                    CH3      S
                             |
                             ⋮
```

Вулканизация приводит к существенному изменению свойств: резина не липнет, не растворяется в бензине, а лишь набухает в нем (каучук растворяется). Изделия из резины не теряют форму, их эластичность не ниже, чем изделий из каучука (поскольку серы берется мало и сшивки очень редки), более того, резина сохраняет эластичность при более низких, чем каучук, температурах. Такой набор свойств сделал резину важным материалом, необходимым буквально во всех областях человеческой деятельности. Наибольшее количество резины идет на производство шин.

Если вулканизацию проводить с большим количеством серы, то частота сшивок увеличивается и эластичность пропадает. Полученный таким образом пространственный полимер, называемый *эбонитом*, долгое время широко использовался как электроизолятор (сейчас его потеснили разнообразные пластмассы).

Рост потребления резины уже в начале века поставил вопрос о создании *искусственного каучука*, впервые решенный в промышленном масштабе в СССР (С. В. Лебедев, 1932 г.). Полученный С. В. Лебедевым полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия каучук сильно уступал по физико-механическим свойствам природному главным образом потому, что у него отсутствовала не только стереорегулярность, но даже структурная регулярность (фрагменты бутадиена, присоединенные по типу 1,2 и 1,4, чередовались в макромолекуле беспорядочно). Попытки проводить полимеризацию под действием радикальных или электрофильных инициаторов также привели к образованию нерегулярных полимеров, что и неудивительно: сопряженные диены дают смесь продуктов 1,2 и 1,4-присоединения (с. 145), полимеризация — частный случай реакции присоединения (с. 147). Лишь использование металлокомплексных катализаторов (на основе $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$) дало возможность получать каучуки, в которых все элементарные звенья соединены по 1,4-типу и имеют *цис*-конфигурацию у каждой двойной связи — точно так же, как в природном. Чтобы отличать такие каучуки от нерегулярных, их назвали *синтетическими* (а не искусственными). За создание катализаторов регулярной полимеризации К. Циглер (ФРГ) и Д. Натта (Италия) получили Нобелевскую премию, а сами катализаторы теперь носят их имя.



АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

Алкинами называют ациклические углеводороды, имеющие в молекуле одну тройную связь C≡C.

Состав их молекул соответствует общей формуле C_nH_{2n-2}. Алкины и диены — изомерные классы углеводородов (с. 144).

Строение, общий обзор свойств. В алкинах, кроме простых C—C- и C—H-связей, имеется тройная связь C≡C (она состоит из одной σ- и двух π-связей). Поскольку для образования двух π-связей каждому атому углерода необходимо иметь по две «чистые» (негибридизованные) *p*-орбитали, то в гибридизации участвует лишь одна *p*-орбиталь, что приводит к *sp*-гибридному состоянию этих атомов. Угол между σ-связями, образованными гибридными орбиталями, равен 180°, плоскости π-связей взаимно перпендикулярны. Образующие тройную связь атомы углерода и связанные с ними два соседних атома лежат на одной прямой (19).

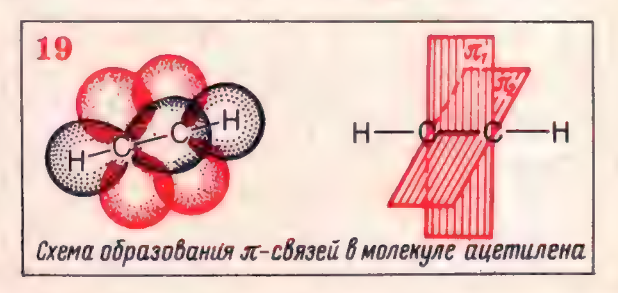
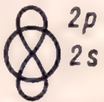


Схема образования π-связей в молекуле ацетилена

Облако двух π-связей имеет высокую (цилиндрическую) симметрию, нарушение которой требует дополнительных затрат энергии. По этой причине алкины, несмотря на бо́льшую ненасыщенность, *менее активно*, чем алкены, вступают в реакции *электрофильного присоединения и окисления*. Например, обесцвечивание бромной воды и изменение окраски раствора перманганата калия алкинами происходит постепенно (алкены в тех же условиях реагируют практически мгновенно). Многие реакции электрофильного присоединения к алкинам идут лишь в присутствии катализатора.

Вторая особенность электронного строения алкинов — *повышенная полярность ацетиленовой связи* C—H. Она обусловлена следующими причинами. Известно, что 2*s*-электроны в среднем расположены ближе к ядру, чем 2*p*-электроны:



примерное соотношение размеров 2s-и 2p-орбиталей

При переходе от sp^3- к sp^2- и далее к *sp*-гибридизации вклад *s*-орбитали в образование гибридных орбиталей увеличивается — растет «*s*-характер» последних. Вследствие этого электроны связей, образованных *sp*-гибридными орбиталями атома углерода, находятся



ближе к его ядру, чем связей, образованных sp^2- и тем более sp^3-гибридными орбиталями. Фактически это означает, что при изменении гибридизации от sp^3 к sp^2 и sp растет электроотрицательность углерода.

Полярность ацетиленовой C—H-связи приводит к наличию у алкинов-1 *очень слабых кислотных свойств.*

Алкины, как и алкены, вступают в реакции полимеризации.

Химические свойства. *Реакции присоединения,* как и в случае диенов, идут *ступенчато,* например:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} \underset{H}{\overset{Br}{>}}C{=}C\underset{Br}{\overset{H}{<}} \xrightarrow{Br_2} CHBr_2{-}CHBr_2$$

Гидрирование приводит к алканам:

$$R{-}C{\equiv}C{-}R^{I} + 2H_2 \xrightarrow{(Pt\ или\ Ni)} R{-}CH_2{-}CH_2{-}R^{I}$$

Хлороводород с алкинами реагирует только в присутствии катализатора (безводного хлорида алюминия). Реакция останавливается на стадии присоединения одной молекулы HCl, так как образующееся вещество дает с хлоридом алюминия прочный комплекс, не подвергающийся в этих условиях дальнейшим превращениям. Из ацетилена таким способом получают *хлорвинил:*

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + HCl + AlCl_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}Cl \ldots AlCl_3$$

Полимеризацией последнего производят *полихлорвинил* — самый многотоннажный в настоящее время пластик.

Присоединение к замещенным ацетиленам идет по правилу Марковникова (с. 140).

Алкины в отличие от алкенов не присоединяют воду в присутствии кислот. Для *гидратации ацетиленов* необходим катализатор — ионы Hg^{2+} (или некоторых других тяжелых металлов) в кислой среде. Эта реакция открыта русским химиком М. Г. Кучеровым в 1881 г. При ее протекании в качестве промежуточного продукта образуется *енол* — соединение, содержащее гидроксильную группу у двойной связи C=C. Енолы неустойчивы и перегруппировываются в соответствующее карбонильное соединение:

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2O \xrightarrow[(H_2SO_4\ разб.)]{(HgSO_4),\ t} [CH_2{=}CH{-}OH] \rightarrow \underset{\text{уксусный альдегид}}{CH_3{-}C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

Гидратация гомологов ацетилена происходит в соответствии с правилом Марковникова; в результате реакции образуется кетон:

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[(H_2SO_4\ разб.)]{(HgSO_4),\ t} [C_2H_5{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{=}CH_2] \rightarrow \underset{\text{бутанон-2}}{C_2H_5{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3}$$

Неустойчивость енолов связана с особенностями их электронного строения. *p*-Орбиталь атома кислорода, несущая неподеленную пару электронов, перекрывается по π-типу с *p*-орбиталью соседнего атома углерода, которая уже принимает участие в образовании π-связи. В результате образуется единая π-система (говорят, что группа —OH сопряжена с соседней двойной связью):

Поскольку на *p*-орбитали кислорода два электрона, а на каждой из *p*-орбиталей углерода по одному, возникает своеобразный *«эффект сообщающихся сосудов»* — электронная плотность в π-системе частично перетекает от группы — ÖH в сторону соседней двойной связи. Это явление называется *положительным мезомерным эффектом* гидроксильной группы (+*M*). Его изображают при помощи *граничных структур*, соединенных знаком ⟷ (с. 146), или используя изогнутые стрелки (с. 140). Кроме +*M*-эффекта, гидроксильная группа обладает еще −*I*-*эффектом*, т. е. смещает к себе электроны σ-связи:

$$CH_2{=}CH{-}\ddot{O}H \quad (-I,\ +M)$$

Действие +*M*-эффекта в данном случае проявляется сильнее, чем −*I*-эффекта, поэтому в целом атом кислорода обедняется электронами и на нем возникает частичный положительный заряд δ+, а это в свою очередь приводит к более сильному смещению электронов связи O—H к кислороду. В результате полярность этой связи возрастает и соединение приобретает свойства кислоты (по силе немного слабее угольной). При отрыве протона от группы —OH образуется енолят-анион, также имеющий мезомерную структуру. Заряд в нем несут крайние атомы сопряженной системы (сравните с аллильными катионами, с. 146):

$$CH_2{=}CH{-}OH + H_2O \rightleftarrows \left\{ CH_2{=}CH{-}O^- \longleftrightarrow \bar{C}H_2{-}CH{=}O \right\} + H_3O^+ \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows H{-}CH_2{-}CH{=}O + H_2O$$

Присоединение протона к атому углерода приводит к образованию менее полярной связи, чем присоединение к кислороду. Следовательно, карбонильное соединение — более слабая кислота, чем енол, и поэтому равновесие смещено в его сторону:

$$CH_2{=}CH{-}OH \rightleftarrows CH_3{-}CH{=}O$$



Ацетиленовые углеводороды (с концевым положением тройной связи) проявляют значительно более *слабые кислые свойства,* чем вода. Поэтому со щелочами (KOH, NaOH) ацетилены не реагируют, а ионные ацетилениды (например, CaC_2; о его получении см. с. 94) водой полностью гидролизуются:

$$Ca^{2+}\bar{C}{\equiv}\bar{C} + 2H_2O \rightarrow H{-}C{\equiv}C{-}H + Ca(OH)_2$$

Таким способом ацетилен раньше получали в промышленности; сейчас он используется в основном как лабораторный.

Полимеризация ацетилена и его гомологов в зависимости от применяемого катализатора может проходить по-разному. Димеризацией ацетилена получают *винилацетилен:*

$$2HC{\equiv}CH \xrightarrow[(NH_4Cl)]{(Cu_2Cl_2)} H{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

Из-за более высокой электроотрицательности *sp*-гибридного атома углерода по сравнению с sp^2-гибридным атомом (с. 150) электронная плотность в молекуле винилацетилена смещена в сторону тройной связи, поэтому именно по ней и идут в первую очередь реакции присоединения. Например, действие хлороводорода приводит к 2-хлорбутадиену-1,3 *(хлоропрену).* Его полимеризуют в каучук, вулканизацией которого получают масло- и бензостойкую резину.

Тримеризация ацетилена происходит на активированном угле при нагревании (Н. Д. Зелинский) или под действием некоторых комплексов никеля (В. Реппе); второй способ лучше:

$$3CH{\equiv}CH \xrightarrow{[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2} \underset{\text{бензол}}{C_6H_6}$$

Гомологи ацетилена дают соответствующие алкилбензолы (с. 159).

При 300°С в присутствии меди ацетилен превращается в линейный полимер $({-}CH{=}CH{-})_n$, химически очень нестойкий.

Окисление алкинов идет несколько труднее, чем окисление алкенов, но проходит глубже, как правило, с разрывом углеродной цепи по месту тройной связи (это вызвано тем, что промежуточные продукты в данном случае легко окисляются):

$$R^{I}{-}C{\equiv}C{-}R \xrightarrow{[O]} \left[R^{I}{-}\underset{OH}{C}{=}\underset{OH}{C}{-}R\right] \rightarrow R^{I}{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \xrightarrow{[O]} R^{I}{-}\underset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \xrightarrow{[O]}$$

$$\rightarrow R^{I}{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{{/\!\!/}O}{\backslash OH} + R{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{{/\!\!/}O}{\backslash OH}$$

Сам ацетилен при действии раствора $KMnO_4$ дает соль щавелевой кислоты, которая сразу окисляется дальше.



Получение. Общий метод — отщепление двух молекул H—Hal от дигалогенопроизводных углеводородов или одной молекулы H—Hal от соответствующего винилгалогенида, например:

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow[t]{\text{KOH (в спирте)}} CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow[t]{\text{KOH (в спирте)}} CH_3-C\equiv CH$$

Простейший ацетилен $CH\equiv CH$ получают гидролизом карбида (ацетиленида) кальция (с. 96) или крекингом метана (с. 136).

Применение. До недавнего времени ацетилен C_2H_2 был наиболее важным исходным соединением в промышленности основного органического синтеза. Сейчас многие ранее получавшиеся из него вещества производят главным образом из более дешевого сырья — этилена. К таким веществам, например, относятся уксусный альдегид, хлорвинил, винилацетат $CH_2=CH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$ (поливинилацетат применяют в качестве клея и для приготовления водоэмульсионных красок). Из ацетилена получают акрилонитрил присоединением циановодорода в присутствии катализатора, некоторые растворители (например, трихлорэтилен $CCl_2=CHCl$, применяемый при химической чистке одежды) и другие соединения. Широко используют ацетилен для сварки и резки металлов.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Существуют вещества (не только углеводороды), молекулы которых сильно не насыщены, но не дают характерных для непредельных соединений реакций (не обесцвечивают бромную воду, не изменяют окраски раствора перманганата калия и т. д.), а ведут себя скорее как предельные соединения. Первые (из ставших известными химикам) соединения с такими свойствами имели приятный запах, поэтому их назвали *ароматическими*. В настоящее время термином *«ароматичность»* обозначают указанные выше особенности химических свойств, а не запах соединения, так как многие ароматические вещества не имеют запаха или даже пахнут отвратительно.

Ароматические углеводороды нельзя описать одной общей формулой (в отличие от рассмотренных ранее классов углеводородов), например:

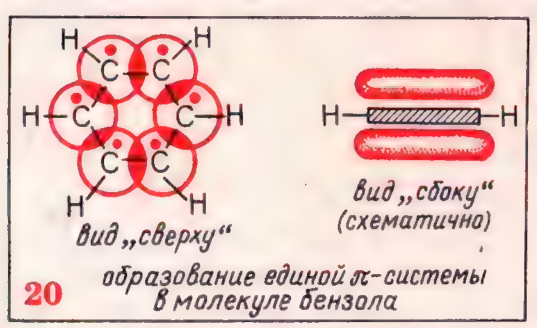
бензол C_6H_6	нафталин $C_{10}H_8$	дифенил $C_{12}H_{10}$
C_nH_{2n-6}	C_nH_{2n-12}	C_nH_{2n-14}

Бензол — простейший по своему строению и вместе с тем наиболее важный ароматический углеводород — был открыт в 1825 г. М. Фарадеем в светильном газе. Это бесцветная жидкость, легче воды ($\rho=0,88$ г/см^3), с характерным запахом, кипящая при 80°С и замерзающая при 5,5°С. Бензол ядовит.

Строение. Молекула бензола плоская, ее углеродный скелет построен в виде правильного шестиугольника. Все атомы углерода нахо-



дятся в состоянии sp^2-гибридизации. Углы между σ-связями равны 120°. Облака шести *p*-орбиталей (по одной у каждого атома углерода) направлены перпендикулярно плоскости кольца. Каждая из этих орбиталей перекрывается по π-типу одновременно с двумя соседними, в результате образуется единая замкнутая π-система. В бензоле нет простых и двойных связей — его π-система совершенно симметрична (20). Данную особенность строения молекулы изображают кружком в центре шестиугольника или при помощи двух структур Кекуле[1], соединенных знаком мезомерии (с. 146).



20 образование единой π-системы в молекуле бензола

или

Энергия молекулы бензола примерно на 150 кДж/моль меньше, чем можно было бы ожидать для отдельной структуры Кекуле. Это означает, что *ароматическая π-система обладает повышенной устойчивостью.*

Химические свойства. Ароматическая π-система — доступное для атаки место повышенной электронной плотности. Поэтому она может атаковываться электрофилами (частицами с дефицитом электронов), но в более жестких условиях, чем обычные π-связи. Конечным результатом реакции является замещение водорода (а не присоединение, как для алкенов). Для бензола (и других ароматических соединений) наиболее характерны реакции *электрофильного замещения.*

Сравним взаимодействие *брома* с этиленом и бензолом. Первый уже при комнатной температуре быстро обесцвечивает бромную воду. При этом идет реакция электрофильного присоединения, в результате которой образуется дибромэтан (с. 140). В отличие от этилена бензол с бромной водой не реагирует. Для протекания реакции в этом случае необходимо действие жидкого брома в присутствии катализатора ($FeBr_3$) и умеренное нагревание; в результате получается бромбензол:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow[40\ °C]{(FeBr_3)} C_6H_5Br + HBr$$

[1] А. Кекуле — ученый, предложивший формулу бензола в виде шестиугольника с чередующимися простыми и двойными связями.



Рассмотрим механизм процесса. Катализатор поляризует молекулу брома, увеличивая ее электрофильность (вместо $FeBr_3$ можно использовать железные опилки — в этом случае бромид железа (III) образуется непосредственно в реакционной смеси). Присоединение катиона брома к молекуле бензола приводит к мезомерному карбокатиону, положительный заряд в котором несут три атома углерода, находящиеся в *орто-* (рядом) и *пара-* (напротив) положениях кольца по отношению к вступившему в молекулу электрофилу (ионы такого типа называют *бензолониевыми*). Далее этот катион теряет протон, превращаясь в новое ароматическое соединение — замещенный бензол:

$$Br_2 + FeBr_3 \rightleftarrows \overset{\delta+}{Br}\cdots\overset{\delta-}{Br}\cdots FeBr_3 \rightleftarrows Br^+[FeBr_4]^-$$

$$C_6H_6 + Br^+[FeBr_4]^- \rightarrow \{C_6H_6Br^+\}[FeBr_4]^- \rightarrow$$

1-бромбензолониевый ион

$$\rightarrow C_6H_5Br + HBr + FeBr_3$$

бромбензол

Такое течение процесса в данном случае более выгодно, чем присоединение нуклеофила (Br^-), так как оно в конечном счете приводит к сохранению ароматической π-системы в продукте реакции.

Для *хлорирования бензола* используют хлор в присутствии хлорида железа (III). Продукт реакции — хлорбензол.

Аналогично бромированию и хлорированию происходит и *нитрование бензола*. Реагентом является смесь концентрированных азотной и серной кислот, атакующим бензол электрофилом — катион NO_2^+; эта реакция также требует нагревания[1]:

$$C_6H_6 + \underset{(70\%\text{-я})}{HNO_3} \xrightarrow[50^\circ C]{H_2SO_4\,(конц)} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Существует много других реакций электрофильного замещения в бензоле, которые имеют сходный механизм. Благодаря этим реакциям можно получать разнообразные производные бензола, используемые как в лаборатории, так и в промышленности.

Реакции присоединения к бензолу идут в очень жестких условиях, поскольку для разрушения ароматической π-системы необходима дополнительная энергия. Так, *гидрирование бензола* на плати-

---

[1] NO_2^+ образуется в результате реакции
$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$.



новом катализаторе, приводящее к циклогексану, происходит лишь при 200 °С и давлении $3 \cdot 10^7$ Па, в то время как к этилену водород присоединяется на том же катализаторе при комнатной температуре и обычном давлении (10^5 Па). Хлор присоединяется к бензолу при облучении ультрафиолетовым светом, давая гексахлорциклогексан *(гексахлоран)*, который применяется в качестве инсектицида:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$$

Бензол очень *устойчив к действию окислителей*. При комнатной температуре лишь озон способен окислить его молекулы; растворы $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ на него не действуют даже при кипячении. Кислород воздуха реагирует с бензолом только при высокой температуре (реакция горения).

Алкилбензолы. Бензольное кольцо может вместо одного или нескольких атомов водорода содержать алкильные группы, например:

$C_6H_5-CH_3$ — *толуол*; $C_6H_5-C_2H_5$ — *этилбензол*; $CH_3-C_6H_4-CH_3$ — *орто-ксилол*, *мета-ксилол*, *пара-ксилол*

Алкильная группа и ароматическое кольцо взаимно влияют друг на друга, поэтому химические свойства алкилбензолов не являются простой суммой свойств бензола и алканов.

Действие $+I$-эффекта алкильного радикала повышает электронную плотность в ароматическом кольце, что облегчает реакции электрофильного замещения (статический фактор). Преимущественное направление замещения определяется динамическим фактором: *орто-* и *пара*-замещенные бензолониевые ионы образуются легче, чем *мета*-замещенный катион, поскольку они дополнительно стабилизированы $+I$-эффектом алкильной группы. Поэтому электрофильное замещение в алкилбензолах приводит к смеси *орто-* и *пара*-изомеров. Например, ***нитрование толуола:***

$$C_6H_5-CH_3 + \underset{(70\%)}{HNO_3} \xrightarrow[20°C]{H_2SO_4 (конц)} o\text{-}O_2N-C_6H_4-CH_3 \text{ и } O_2N-C_6H_4-CH_3 + H_2O$$

Соотношение продуктов *орто-* и *пара*-замещения зависит от условий проведения реакции. Дальнейшее нитрование требует более жестких условий (использования безводной азотной кислоты и нагревания). Это обусловлено тем, что нитрогруппа, будучи сильным акцептором электронов, уменьшает электронную плотность в бензольном кольце и поэтому затрудняет реакции электрофильного заме-



щения. Конечный продукт нитрования толуола — 2,4,6-тринитротолуол (сильное взрывчатое вещество).

Результат взаимодействия алкилбензолов с *хлором* или *бромом* зависит от условий реакции. В присутствии катализатора ($FeCl_3$ или $FeBr_3$ соответственно) и при невысоких температурах происходит *электрофильное замещение в ароматическом ядре* и образуется смесь *орто-* и *пара*-изомеров ароматических галогенопроизводных. Если же реакцию проводить при высокой температуре или освещении и без катализатора, то осуществляется *радикальное замещение атомов водорода боковой цепи*, находящихся в α-положении к ароматическому кольцу. Например, для толуола:

$$C_6H_5-CH_3 + Br_2 \xrightarrow[20\,^\circ C]{(FeBr_3)} o\text{-}CH_3C_6H_4Br \text{ и } p\text{-}CH_3C_6H_4Br + HBr$$

$$C_6H_5-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-CH_2-Br + HBr$$

Повышенная легкость реакции радикального замещения (и окисления) по α-положению связана с тем, что возникающие в ходе этих процессов *радикалы бензильного типа* стабилизированы сопряжением (21) и поэтому легче образуются. Насколько облегчаются данные

21

вид „сверху"

вид „сбоку" (схематично)

образование общей π-системы в бензильном радикале

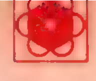
реакции, видно из сравнения прочности связи C—H в этане $CH_3—CH_3$ (409 кДж/моль) и аналогичной связи в метильной группе молекулы толуола $C_6H_5—CH_3$ (355 кДж/моль):

$$Br_2 \xrightarrow{h\nu} Br^\bullet + Br^\bullet$$

$$C_6H_5-CH_3 + Br^\bullet \longrightarrow C_6H_5-\dot{C}H_2 + H-Br$$

бензильный радикал

$$C_6H_5-\dot{C}H_2 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-Br + Br^\bullet \text{ и т. д.}$$



Нагревание алкилбензолов с раствором перманганата калия приводит к их *окислению* до соли ароматической карбоновой кислоты (углеродная цепь любой длины «отгорает», оставляя лишь один атом углерода); далее кислоту можно выделить из ее соли действием неорганических кислот:

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \xrightarrow[t]{\text{р-р } KMnO_4} C_6H_5-COO^- K^+ \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\text{бензойная кислота}}{C_6H_5-COOH}$$

При окислении диалкилбензолов образуются дикарбоновые кислоты. Например, в промышленности окислением *пара*-ксилола производят *терефталевую кислоту* (1,4-бензолдикарбоновую), которую далее используют для получения волокна *лавсан.*

Таким образом, алкилбензолы резко отличаются от самого бензола в реакциях с галогенами при освещении и в реакциях окисления.

Непредельноароматические углеводороды. Существуют углеводороды, в молекулах которых содержится одновременно кратная связь и ароматическое кольцо, например:

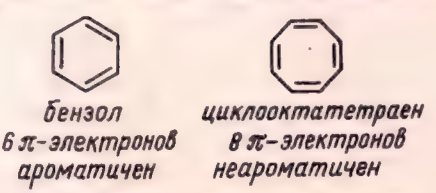
$$\underset{\text{стирол (т)}}{C_6H_5-CH{=}CH_2} \qquad \underset{\text{фенилацетилен (р)}}{C_6H_5-C{\equiv}CH}$$

Поскольку кратные связи химически более активны, чем ароматическая π-система, то эти соединения ведут себя как типичные алкены (или алкины); например, они обесцвечивают бромную воду.

Стирол имеет большое промышленное значение. Его полимеризацией получают *полистирол* (важный пластик), а сополимеризацией с бутадиеном — *бутадиен-стирольный каучук.*

Ароматичность. Долгое время не было объяснения того факта, почему одни ненасыщенные циклические соединения обладают ароматическими свойствами, а другие, очень похоже построенные,— нет. Решить этот вопрос удалось только с помощью квантовой механики (В. Хюккель, 1930 г.).

Оказалось, что моноциклические плоские молекулы с замкнутой π-системой обладают *повышенной устойчивостью (ароматичностью)* в том случае, если число π-электронов в этой системе равно $(4n+2)$:



Ароматическое кольцо может быть построено не только из атомов углерода, но и с участием гетероатомов (с. 120).

Получение ароматических углеводородов.

1. Бензол, толуол, нафталин и многие другие арены образуются при *коксовании* каменного угля.

2. Тримеризация ацетилена или его гомологов приводит к бензолу или алкилбензолам соответственно.



3. Соединения ряда циклогексана при нагревании в присутствии платины *дегидрируются* в соединения ряда бензола:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH-C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix} \xrightarrow[-3H_2]{(Pt),\ 350\,^\circ C} C_6H_5-C_2H_5$$

4. При дегидрировании алканов, содержащих в цепи не менее шести атомов углерода, вслед за *дегидроциклизацией* с образованием шестичленных циклов может идти их *ароматизация:*

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad \\ CH_2-CH_2-CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[-H_2]{(Pt),\ 350\,^\circ C} \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[-3H_2]{(Pt),\ 350\,^\circ C}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-CH_3$$

Данный процесс (под названием *риформинг*) используется для улучшения качества бензина, полученного в результате крекинга (ароматические углеводороды обладают более высокой детонационной стойкостью, чем алканы и алкены).

Применение ароматических углеводородов. Из веществ этого класса получают разнообразные полимерные материалы, лаки, лекарства, средства защиты растений, красители, взрывчатые вещества и т. д. Бензол и толуол используются в лаборатории в качестве растворителей.

АМИНЫ

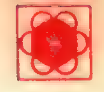
Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

Если с азотом связан один радикал, то амин называют *первичным* ($R-NH_2$), если два — *вторичным* ($R-NH-R^I$) и если три — *третичным*. Наибольшее значение имеют первичные амины; содержащаяся в них группировка $-NH_2$ называется *аминогруппой.*

Предельные амины (алкиламины). Большинство алкиламинов — жидкости (газообразны лишь метиламины и этиламин). Низшие амины имеют резкий, напоминающий аммиачный, запах. Особенно неприятно пахнет триметиламин (он образуется, например, в процессе гниения рыбы).

Строение, общий обзор свойств. Связи N—H и C—N достаточно прочные, а их полярность и поляризуемость невелики. Поэтому амины не проявляют заметных кислотных свойств, и для них нехарактерны реакции замещения аминогруппы. *Неподеленная пара валентных электронов,* которая имеется на атоме азота, может использоваться им для образования новой связи. Поэтому амины, как и аммиак, обладают свойствами *оснований* и *нуклеофилов.*

Амины *легко окисляются* (даже кислородом воздуха при сто-



янии). При поджигании на воздухе они горят (аммиак загорается лишь в кислороде):

$$4C_2H_5-NH_2+15O_2 \rightarrow 8CO_2+14H_2O+2N_2$$

Химические свойства. *Основность.* Низшие амины растворимы в воде; их раствор имеет щелочную реакцию (окрашивает лакмус в синий цвет):

$$R-\ddot{N}H_2+H-OH \rightleftarrows R-\overset{+}{N}H_3+OH^-$$

При действии на амины кислот образуются соли:

$$(CH_3)_3\ddot{N} + HCl \rightarrow \left[CH_3-\overset{H}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N^+}}}}-CH_3\right] Cl^-$$

триметиламин — *хлорид триметиламмония*

Обработка этих солей щелочью приводит к выделению из них свободного амина (слабое основание вытесняется из своей соли более сильным основанием).

Влияние алкильных радикалов на основность аминов двоякое. С одной стороны, действие их $+I$-эффекта приводит к повышению электронной плотности на атоме азота (это способствует присоединению протона), но, с другой стороны, неполярные алкильные группы затрудняют *сольватацию* катиона полярными молекулами растворителя. Поэтому основность первичных и вторичных аминов несколько выше, чем у аммиака, а третичных, наоборот, немного ниже.

Нуклеофильность аминов и аммиака проявляется, например, при взаимодействии этих веществ с алкилгалогенидами: неподеленная пара электронов азота атакует несущий заряд $\delta+$ атом углерода молекулы R—Hal и образует новую связь C—N:

$$CH_3-I+\ddot{N}H_3 \rightarrow CH_3-\overset{+}{N}H_3I^- \underset{NH_4I(-NH_3)}{\overset{NH_3(-NH_4I)}{\rightleftarrows}} CH_3-NH_2$$

иодид метиламмония — метиламин

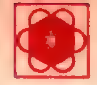
$$CH_3-\ddot{N}H_2+CH_3-I \rightarrow \left[CH_3-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{N^+}}}}-CH_3\right] I^-$$

иодид диметиламмония

$$\left[(CH_3)_2\overset{+}{N}H_2\right]I^- + CH_3-\ddot{N}H_2 \rightleftarrows (CH_3)_2\ddot{N}H + \left[CH_3-\overset{+}{N}H_3\right]I^-$$

диметиламин

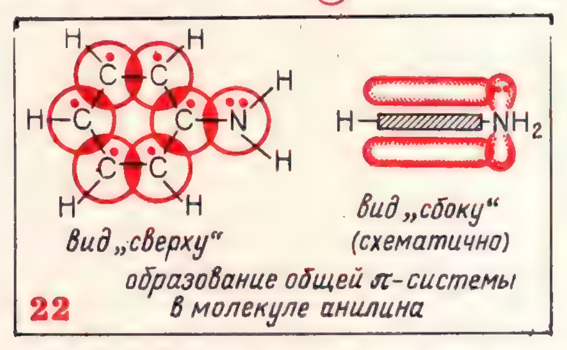
Реакция может идти дальше и приводить к третичному амину или даже к соли тетраалкиламмония. Рассмотренные превращения — наиболее распространенный метод синтеза алкиламинов. Для полу-



чения первичного амина следует обязательно использовать избыток аммиака, чтобы предотвратить дальнейшие превращения.

Ароматические амины. Простейший представитель класса — анилин C_6H_5—NH_2. Это маслянистая жидкость, малорастворимая в воде (3 г на 100 г воды при 20°С), вследствие частичного окисления кислородом воздуха окрашенная обычно в коричневый цвет. Анилин ядовит. Название «анилины» нередко используют для всех веществ класса ароматических аминов (как родовое).

Строение и свойства. В анилинах атом азота находится в состоянии sp^2-гибридизации; его неподеленная пара электронов занимает негибридизированную («чистую») *p*-орбиталь, которая образует с ароматическим кольцом единую π-систему (22).



22 образование общей π-системы в молекуле анилина

В бензольном кольце на каждую *p*-орбиталь приходится по одному электрону, а на *p*-орбитали азота их два — стремление к выравниванию электронной плотности в π-системе привод к частичному смещению пары *p*-электронов азота в сторону кольца (это *+M-эффект* аминогруппы). Действие противоположно направленного *−I-эффекта* аминогруппы значительно слабее, чем действие +*M*-эффекта, так что на азоте возникает некоторый заряд δ+, а ароматическое кольцо обогащается электронами:

$$(\delta-)\text{—}\overset{\delta+}{NH_2}$$

В результате:

1. ***Анилин обладает меньшей основностью и нуклеофильностью, чем алкиламины.*** Его соли в водном растворе гидролизованы в большей степени, чем соли алкиламинов:

$$C_6H_5\text{—}\ddot{N}H_2 + HCl \rightarrow C_6H_5\text{—}\overset{+}{N}H_3Cl^-$$
$$C_6H_5\text{—}\overset{+}{N}H_3Cl^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5\text{—}\ddot{N}H_2 + H_3O^+ + Cl^-$$

2. ***Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце резко облегчены.*** Это вызвано как наличием повышенной электронной плотности в π-системе кольца исходной молекулы (статический фактор), так и (главным образом) сильной стабилизацией +*M*-эффектом аминогруппы промежуточных *орто-* и *пара*-замещенных бензолониевых ионов (динамический фактор). Замещение идет в *орто-* и *пара*-положения к аминогруппе. Так, анилин в отличие от бензола реаги-



рует с бромной водой; в результате образуется белый осадок 2,4,6-триброманилина (*качественная реакция на анилин*):

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \xrightarrow[\text{(бромная вода)}]{} C_6H_2Br_3NH_2\downarrow + 3HBr$$

3. *Анилин очень легко окисляется* (с разрушением ароматической структуры), в то время как бензол к окислению устойчив. Причина — избыточная электронная плотность в ароматическом кольце анилина. В зависимости от условий окисление может приводить либо к *хинону* (с. 170), либо к окрашенным веществам сложного строения (например, к анилиновому черному — первому синтетическому красителю).

Получение. Основной метод — восстановление соответствующего нитросоединения. Эта реакция была открыта Н. Н. Зининым в 1842 г. В результате анилин стал легкодоступным веществом, что способствовало появлению анилинокрасочной промышленности:

$$C_6H_5—NO_2 \xrightarrow{6[H]} C_6H_5—NH_2$$

Н. Н. Зинин в качестве восстановителя использовал сульфид аммония; сейчас для этих целей в лаборатории обычно применяют металлы (железо, олово, цинк и др.) в присутствии кислот, а в промышленности — гидрирование водородом на платиновом катализаторе.

Применение. Анилин является исходным веществом для синтеза разнообразных красителей, лекарств, пластмасс и многих других незаменимых в настоящее время соединений.

СПИРТЫ

Спиртами называются вещества, в молекулах которых имеется одна или несколько *гидроксильных групп* (—OH), связанных с углеводородным радикалом.

Спирты бывают *предельные, непредельные* и *ароматические* (в последних гидроксильная группа соединена не с ароматическим кольцом, а с алкильным радикалом, например бензиловый спирт $C_6H_5—CH_2—OH$. Различают *первичные, вторичные* и *третичные* спирты (с. 120). Спирты, содержащие в молекуле несколько гидроксильных групп, называют *многоатомными*.

Предельные одноатомные спирты. Наиболее важный представитель класса — этанол C_2H_5OH (этиловый спирт). Это бесцветная, легкоподвижная жидкость со специфическим запахом. При попадании в организм нарушает работу центральной нервной системы.

Строение, общий обзор свойств. Выделим в молекуле спирта характерные для этого класса соединений особенности:



$$\begin{array}{c} \diagdown \quad \overset{2}{\ddot{}} \\ -\overset{3}{C}-O\overset{1}{-}H \\ \diagup \end{array}$$

1. Связь O—H полярна, поэтому спирты проявляют свойства слабых кислот. Метиловый спирт CH_3—OH и вода — кислоты примерно одинаковой силы; кислотность остальных спиртов (например, этилового) несколько ниже.

2. Неподеленная пара электронов на кислороде придает спиртам свойства слабых оснований и нуклеофилов (по силе примерно таких же, как вода).

3. Связь C—O полярна, вследствие чего на атоме углерода имеется некоторый заряд $\delta+$. Прочность этой связи выше, а поляризуемость ниже, чем связи C—Cl в алкилхлоридах. Поэтому группа —OH труднее, чем атом хлора, замещается под действием нуклеофилов. Реакция идет лишь после присоединения протона к атому кислорода (что увеличивает положительный заряд на атоме углерода и ослабляет связь C—O).

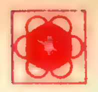
Для спиртов характерны также реакции отщепления воды и окисления.

Физические свойства. Наличие в спиртах гидроксильной группы приводит к образованию между их молекулами *водородных связей*. Поэтому у них относительно высокие температуры кипения. Водородные связи с участием гидроксильных групп могут возникать и между разными молекулами, например спирта и воды. Вследствие этого низшие спирты растворимы в воде. При переходе к высшим спиртам растворимость в воде из-за наличия в молекуле большой неполярной группировки резко падает (табл. 29).

Таблица 29. **Структурные формулы, названия и физические свойства некоторых предельных одноатомных спиртов**

Структурная формула	Название	Температура, °C		Растворимость в воде (при 20°C)
		плавления	кипения	
CH_3—OH	Метиловый спирт (т), метанол	−98	+65	∞
CH_3—CH_2—OH	Этиловый спирт (т), этанол	−117	+78	∞
CH_3—CH_2—CH_2—OH	Пропиловый спирт (т), пропанол-1	−127	+97	∞
CH_3—CH(OH)—CH_3	Изопропиловый спирт (т), пропанол-2	−89	+82	∞
CH_3—$(CH_2)_3$—OH	Бутиловый спирт (т), бутанол-1	−80	+118	10 г на 100 г H_2O

Химические свойства. *Кислотность спиртов* можно обнаружить при помощи реакции с натрием:



$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

После отгонки из реакционной смеси избытка спирта остается твердое белое вещество — *этилат натрия.* Это соединение является более сильным основанием, чем гидроксид натрия, поскольку у спирта C_2H_5OH кислотные свойства выражены слабее, чем у воды (чем слабее кислота, тем более сильными основными свойствами обладает анион, образующийся при отрыве от нее протона).

Если в спирте растворить твердую щелочь, то в полученном растворе установится равновесие:

$$C_2H_5OH + NaOH \rightleftharpoons C_2H_5O^-Na^+ + H_2O$$

Оно смещено влево (в силу меньшей кислотности спирта по сравнению с водой), но некоторое количество этилат-ионов все же образуется. Именно поэтому спиртовой раствор щелочи проявляет более сильные основные свойства, чем водный раствор. Добавление воды полностью смещает равновесие влево (принцип Ле Шателье). Это означает, что с водным раствором щелочи спирт не реагирует, а этилат натрия при растворении в воде гидролизуется нацело.

Реакции с кислотами. При действии *бромоводорода* на спирт (например, этиловый) сначала происходит обратимое протонирование атома кислорода, а затем нуклеофильная атака аниона Br^-, приводящая к образованию бромэтана:

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + H{-}Br \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons Br^- + CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{O}{<}^{H}_{H} \rightleftharpoons CH_3{-}CH_2{-}Br + H_2O$$

катион этилоксония

Взаимодействие спиртов с галогеноводородами — один из методов получения алкилгалогенидов:

$$R{-}OH + H{-}Hal \rightleftharpoons R{-}Hal + H_2O$$

Эта реакция обратима: щелочная среда способствует сдвигу равновесия влево (за счет связывания H—Hal, с. 167), а кислая среда и удаление воды — вправо. Легкость протекания реакции зависит от природы галогеноводорода и спирта: хлороводород реагирует менее активно, чем бромоводород, а из спиртов наиболее реакционноспособны третичные.

Взаимодействие спиртов с концентрированной серной кислотой может приводить к образованию разных продуктов (в зависимости от соотношения количества реагентов и от температуры).

При нагревании примерно равных молярных количеств этилового спирта и серной кислоты до 100 °С образуется главным образом *этилсульфат:*

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + H_2SO_4 \xrightarrow{100\ ^\circ C} CH_3{-}CH_2{-}O{-}\overset{O}{\underset{O}{\overset{\|}{\underset{\|}{S}}}}{-}OH + H_2O$$



Реакция протекает по такому же механизму, что и при действии на этанол бромоводорода: сначала к атому кислорода спирта присоединяется протон, а затем образовавшийся катион этилоксония атакуется нуклеофилом (анионом HSO_4^-).

Обработка этилсульфата водой при слабом нагревании приводит к его гидролизу до спирта и серной кислоты.

При избытке спирта и более высокой температуре получается *простой эфир* (в этом случае катион этилоксония атакуется другим нуклеофилом — молекулой спирта):

$$2\,C_2H_5OH + H_2SO_4 \xrightleftharpoons{140\,^\circ C} C_2H_5-\ddot{O}H + CH_3-CH_2-\overset{+}{O}H_2 + HSO_4^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_2H_5-\overset{+}{\underset{H}{O}}-C_2H_5 + H_2O + HSO_4^- \rightleftharpoons \underset{\text{диэтиловый эфир}}{C_2H_5-O-C_2H_5} + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Диэтиловый эфир используется как растворитель.

Нагревание спирта с избытком кислоты до 170 °С ведет к отщеплению воды и образованию алкена (реакции *дегидратации*):

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[170\,^\circ C]{H_2SO_4\ (\text{избыток})} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Последняя реакция используется как лабораторный способ получения этилена. Она является обратной по отношению к присоединению воды к алкенам в присутствии серной кислоты (с. 141).

При переходе от первичных к вторичным и далее к третичным спиртам легкость отщепления воды сильно возрастает, а склонность к образованию простых эфиров уменьшается.

Окисление спиртов идет, например, при действии на них оксида меди (II) при 300°С. В этом случае из первичных спиртов образуются альдегиды, а из вторичных — кетоны. Третичные спирты не содержат С—Н связей и поэтому в этих условиях не окисляются.

Появление характерного запаха альдегида при опускании в пробирку со спиртом раскаленной на воздухе медной проволоки — *качественная реакция на первичные спирты:*

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + CuO \xrightarrow{300\,^\circ C} CH_3-CH_2-C\!\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + Cu + H_2O$$

Альдегиды (в отличие от кетонов) очень легко окисляются, поэтому при действии на первичные спирты других окислителей образуются не альдегиды, а карбоновые кислоты:

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-C\!\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-C\!\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$



Основные способы **получения** спиртов — *гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений,* а также *гидролиз алкилгалогенидов,* например:

$$CH_3—CH_2—Br + NaOH \rightarrow CH_3—CH_2—OH + NaBr$$

Применение. Метиловый спирт используется главным образом для получения формальдегида (окислением кислородом воздуха в присутствии меди), а также некоторых сложных эфиров. Из этилового спирта получают уксусную кислоту (окислением кислородом воздуха в присутствии соответствующего катализатора), диэтиловый эфир, сложные эфиры и другие вещества; широко применяется этанол и в качестве растворителя.

Многоатомные спирты. Соединения с двумя гидроксильными группами у одного атома углерода (1,1-диолы) неустойчивы. Они легко теряют молекулу воды и превращаются в соответствующее карбонильное соединение:

$$>C(OH)_2 \rightleftharpoons >C=O + H_2O$$

Из других диолов наибольшее значение имеют те, в которых гидроксильные группы расположены у соседних атомов углерода (их называют 1,2-диолами или гликолями).

В **гликолях** под влиянием $-I$-эффекта второй гидроксильной группы увеличены полярность связи О—Н (что ведет к некоторому усилению кислотных свойств) и заряд $\delta+$ на атомах углерода (это облегчает реакции нуклеофильного замещения групп —ОН). Обычные для спиртов реакции (с натрием, галогеноводородами, окислителями и др.) в случае гликолей протекают ступенчато: сначала по одной гидроксильной группе, а затем по другой. Кроме них, для гликолей характерна особая *группа реакций, ведущих к образованию пяти- или шестичленных циклов.* Например, взаимодействие с гидроксидом меди (II) в присутствии избытка щелочи приводит к образованию комплексного аниона, окрашенного в темно-синий цвет (аналогично окрашены многие другие комплексы меди, например $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$). В результате этой *качественной реакции на гликоли* голубой осадок $Cu(OH)_2$ растворяется и образуется темно-синий раствор:

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + Cu(OH)_2 + \begin{matrix} HO-CH_2 \\ | \\ HO-CH_2 \end{matrix} + 2NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} H_2C-O \\ | \\ H_2C-O \end{matrix} \; Cu \; \begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ O-CH_2 \end{matrix}\right]^{2-} + 2Na^+ + 4H_2O$$

В отсутствие гидроксида натрия гликоли не реагируют с гидроксидом меди (II) — их кислотность для этого недостаточна.



В реакциях с «обычными» для спиртов реагентами также могут образовываться циклические структуры, например:

$$2\ \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow[t]{H_2SO_4\ (\text{конц.})} O\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}O$$

1,4-диоксан
(ценный растворитель)

Существуют и спирты с бо́льшим числом гидроксильных групп, например: *глицерин* (пропантриол-1,2,3), *сорбит* (один из пространственных изомеров гексангексаола-1,2,3,4,5,6). Этиленгликоль и глицерин — бесцветные вязкие жидкости, сладкие на вкус, с водой смешиваются в любых соотношениях.

Основной метод **получения** — гидролиз соответствующего галогенопроизводного. Специфический метод синтеза гликолей — окисление алкенов раствором перманганата калия (с. 143). Глицерин раньше получали *гидролизом жиров*, сейчас его производят из пропилена.

Применение. Этиленгликоль используется главным образом для производства *лавсана* и для приготовления *антифризов* — водных растворов, замерзающих значительно ниже 0 °С (использование их для охлаждения двигателей позволяет автомобилям работать в зимнее время). Глицерин умягчает кожу и поэтому входит в состав кремов и мазей; из него также получают полимерные смолы, служащие основой некоторых лаков. *Тринитрат глицерина* (его неправильно называют *нитроглицерином*) — сильное взрывчатое вещество, а также лекарство (сосудорасширяющее средство). Сорбит используется как заменитель сахара для больных диабетом.

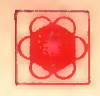
ФЕНОЛЫ

Фенолами называют соединения, в которых гидроксильная группа —OH связана непосредственно с ароматическим кольцом. Их не следует путать с ароматическими спиртами (с. 163).

Простейший фенол C_6H_5—OH представляет собой бесцветное, легкоплавкое (+41 °С) кристаллическое вещество, с характерным запахом, вследствие окисления розовеющее на воздухе. При комнатной температуре фенол умеренно растворим в воде (10 г на 100 г H_2O), а при 70 °С смешивается с ней в любых отношениях. Фенол ядовит.

Электронное строение фенола имеет много общего со строением *енолов* и *анилинов*: *p*-орбиталь атома кислорода образует с ароматическим кольцом единую π-систему, электронная плотность в которой частично смещена от атома кислорода (на его *p*-орбитали два электрона) в сторону бензольного ядра (на каждой из шести *p*-орбиталей которого по одному электрону)[1]. Это $+M$-эффект группы —OH. Электроны σ-связи C—O смещены к кислороду ($-I$-эффект гидро-

[1] Геометрия перекрывания *p*-орбиталей при образовании единой π-системы в молекуле фенола такая же, как в молекуле анилина (20).



ксильной группы). Как и в случае анилина, $+M$-эффект выражен значительно сильнее, чем $-I$-эффект. В результате:

атом кислорода в феноле обеднен электронами, электронная плотность в ароматическом кольце повышена, полярность О—Н связи увеличена:

$$(\delta-)C_6H_5-\overset{\delta+}{O}H$$

Химические свойства. Взаимное влияние изменяет свойства как гидроксильной группы, так и бензольного кольца.

1. ***Кислотность фенолов заметно выше, чем спиртов;*** она примерно соответствует кислотности енолов и несколько меньше кислотности угольной кислоты по первой ступени. Поэтому фенол взаимодействует не только с натрием, но и с водным раствором щелочи, растворяясь в нем с образованием фенолята (спирты с водной щелочью не реагируют):

$$2C_6H_5{-}OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5{-}O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

$$C_6H_5{-}OH + NaOH \rightleftharpoons C_6H_5{-}O^-Na^+ + H_2O$$

В водном растворе *фенолят натрия* подвергается гидролизу (это соль слабой кислоты). Угольная кислота вытесняет фенол из фенолята, поскольку она более сильная:

$$C_6H_5{-}O^-Na^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}OH + NaHCO_3$$

Раствор фенола не окрашивает лакмус в красный цвет.

2. ***Основность и нуклеофильность атома кислорода в фенолах резко снижена*** по сравнению с аналогичными свойствами этого атома в спиртах. Поэтому фенолы (в отличие от спиртов) не реагируют с галогеноводородами и не образуют простых эфиров при действии концентрированной серной кислоты (с. 166).

3. ***Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце фенола весьма облегчены*** и протекают почти так же легко, как и в анилине. По тем же причинам (с. 162) электрофил вступает в *орто-* и *пара*-положения. Образование белого осадка при действии избытка бромной воды — *качественная реакция* не только *на анилин*, но *и на фенол*[1]:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \text{ (бромная вода)} \rightarrow 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2OH\downarrow + 3HBr$$

4. ***Фенолы очень легко окисляются*** (с разрушением ароматической структуры) даже кислородом воздуха. Более энергичное окисление приводит к *хинону* (кристаллическому веществу золотисто-желтого цвета):

[1] В отличие от фенола анилин не растворяется в щелочи, но растворяется в кислоте.



$$C_6H_5-OH \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} O{=}C_6H_4{=}O$$

хинон

Получение. Простейший фенол получается в настоящее время главным образом из *кумола* (изопропилбензола):

$$C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{(катал.)}]{O_2,\ 130\,^\circ C} C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-H \xrightarrow[65\,^\circ C]{H_2SO_4\ (р\text{-}р)} \left| \begin{array}{l} C_6H_5-OH \\ CH_3-C(=O)-CH_3 \end{array} \right.$$

Эта реакция была открыта и положена в основу промышленного процесса в нашей стране. Наряду с фенолом в ней образуется еще один ценный продукт — *ацетон*.

Применение. Фенол используется для получения пластмасс (в основном фенолформальдегидных, с. 173), лекарств, средств защиты растений и других веществ. Находят применение и более сложные соединения класса фенолов. Например, *гидрохинон* (1,4-диоксибензол) используется в фотографии в качестве проявляющего вещества (благодаря его способности легко окисляться).

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

Карбонильными называют соединения, в которых *карбонильная группа* ($>C{=}O$) связана с углеводородными радикалами или водородом.

В альдегидах карбонильная группа связана с водородом и радикалом (в формальдегиде — с двумя атомами водорода), а в кетонах эта группа соединена с двумя радикалами, одинаковыми или разными.

Строение, общий обзор свойств. Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2-гибридизации; одна из его гибридных орбиталей образует σ-связь с кислородом, а две другие — с атомами водорода или углеводородными радикалами; все три σ-связи лежат в одной плоскости и угол между ними равен ~120°. «Чистая» *p*-орбиталь углерода образует π-связь с атомом кислорода за счет бокового перекрывания с его *p*-орбиталью. Плоскость π-связи перпендикулярна плоскости σ-связей (как у алкенов 16).

Атом кислорода (он более электроотрицателен) притягивает к себе электронную плотность как σ-, так и π-связи. π-Электроны смещаются сильнее, так как их подвижность выше. В результате на карбонильном атоме углерода возникает заметный положительный заряд:

$>\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O}$. Для углерода такое состояние нехарактерно (энергетически невыгодно). Поэтому заряд δ+ на карбонильном углероде —

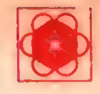


Таблица 30. Структурные формулы, названия и физические свойства некоторых альдегидов и кетонов

Структурная формула	Название	Температура, °C		Растворимость в воде (20°C)
		плавления	кипения	
$CH_2{=}O$	Формальдегид (т), метаналь	−92	−21	Высокая
$CH_3{-}CH{=}O$	Уксусный альдегид (т), этаналь	−124	+21	∞
$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O$	Пропионовый альдегид (т), пропаналь	−81	+49	20 г на 100 мл H_2O
$CH_3{-}C({=}O){-}CH_3$	Ацетон (т), пропанон	−95	+56	∞
$CH_3{-}CH_2{-}C({=}O){-}CH_3$	Метилэтилкетон (р), бутанон-2	−84	+80	29 г на 100 мл H_2O
$C_6H_5{-}C({=}O){-}CH_3$	Ацетофенон	+20	+202	Нерастворим

«горячая точка» молекулы; он в значительной степени определяет особенности химии альдегидов и кетонов.

Для альдегидов и кетонов характерны *реакции присоединения* по двойной связи C=O (аналогия с алкенами, с. 139). Большинство из них протекает как *нуклеофильное присоединение*, что обусловлено наличием на атоме углерода заряда δ+[1]. Действие +*I*-эффекта алкильных радикалов приводит к тому, что в кетонах положительный заряд на атоме углерода наименьший, а в формальдегиде наибольший; соответственно различается и активность в реакциях присоединения:

увеличение заряда δ+ на атоме углерода ←

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C{=}O \qquad \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!\rightarrow C{=}O \qquad \begin{matrix} R \\ R^I \end{matrix}\!\!\rightarrow C{=}O$$

повышение активности в реакциях присоединения ←

[1] Алкены вступают в реакции электрофильного или радикального, но не нуклеофильного присоединения.



Влияние алкильных и карбонильной групп взаимно: под действием $-I$-эффекта группы C=O увеличивается полярность ближайших к ней C—H-связей углеводородного радикала. Повышенная полярность этих связей проявляется в некоторых реакциях карбонильных соединений (например, при взаимодействии с галогенами в щелочной среде).

Альдегиды очень легко окисляются до соответствующей карбоновой кислоты (или ее соли, если реакция идет в щелочной среде). Причина: образующийся при отрыве атома водорода радикал

$R-\dot{C}=\ddot{O}$ обладает повышенной устойчивостью, которая вызвана сопряжением *p*-орбитали углерода, несущей неспаренный электрон, с *p*-орбиталью атома кислорода, занятой неподеленной парой электронов. Окисление кетонов происходит значительно труднее и сопровождается разрывом связи C—C, примыкающей к карбонильной группе.

Химические свойства. Карбонильные соединения *присоединяют водород* в присутствии катализатора, превращаясь в соответствующие спирты:

$$CH_3-C(=O)H + H_2 \xrightarrow{(Pt),\ 30\ ^\circ C} CH_3-CH_2-OH$$

В лабораторной практике для *восстановления карбонильных соединений* обычно применяют не водород, а комплексные гидриды $LiAlH_4$ и $NaBH_4$:

$$R-C(=O)H + LiAlH_4 \rightarrow (R-CH_2-O-)_3-Al + R-CH_2-O^-Li^+ \xrightarrow{H_3O^+}$$
$$\rightarrow R-CH_2-OH$$

Первая стадия этой реакции — нуклеофильное присоединение гидрид-иона H^- к альдегиду (донором H^- служит анион $[AlH_4]^-$). Образовавшиеся алкоголяты лития и алюминия на второй стадии гидролизуются до спирта разбавленным раствором кислоты.

Спирты — слабые нуклеофилы, поэтому их присоединение к альдегидам идет в присутствии кислотного катализатора:

$$CH_3-C(=O)H + H^+ \rightleftarrows CH_3-C(=\overset{+}{O}H)H$$

$$CH_3-C(=\overset{+}{O}H)H + CH_3-\ddot{O}H \rightleftarrows CH_3-CH(OH)-\overset{+}{O}(H)-CH_3 \rightleftarrows CH_3-CH(OH)-OCH_3 + H^+$$

полуацеталь

Полуацетали могут вступать в дальнейшую реакцию со спиртом, давая *ацетали* (по механизму, аналогичному реакции образования простых эфиров):



$$CH_3{-}CH\langle{}^{OH}_{OCH_3} + CH_3OH \overset{(H^+)}{\rightleftarrows} CH_3{-}CH\langle{}^{OCH_3}_{OCH_3} + H_2O$$

полуацеталь — ацеталь

Процесс образования полуацеталей и ацеталей обратим — разбавленные кислоты легко гидролизуют их до альдегидов. Важность этих классов соединений трудно переоценить: циклические формы моносахаридов, например глюкозы, являются полуацеталями, а в состав дисахаридов (например, сахарозы) и полисахаридов (крахмала, целлюлозы и др.) остаток той же глюкозы входит в виде ацеталя.

Взаимодействие фенола с формальдегидом в присутствии катализатора (кислоты или щелочи) приводит к образованию полимера — *фенолформальдегидной смолы.* По отношению к формальдегиду это реакция нуклеофильного присоединения, а по отношению к фенолу реакция электрофильного замещения (поэтому она происходит по *орто-* и *пара-*положениям фенольных колец, с. 169). При избытке фенола и умеренном нагревании образуется линейный полимер со следующей структурой:

$$n\,CH_2{=}O + (n+1)\,C_6H_5OH \xrightarrow[t]{(NaOH)} HO{-}C_6H_4{-}(CH_2{-}C_6H_3(OH))_n{-}H + n\,H_2O$$

Реакции образования полимера, сопровождающиеся выделением низкомолекулярного вещества (например, H_2O, NH_3, HCl), называют *поликонденсацией.*

Фенолформальдегидная смола, состоящая из линейных макромолекул, обладает *термореактивностью:* при нагревании в присутствии щелочи и избытка формальдегида она сначала плавится, а затем превращается в жесткий трехмерный полимер, ни в чем не растворимый, обладающий высокой прочностью и термостойкостью. Причина этого превращения — «сшивание» полимерных цепей метиленовыми мостиками по незанятым *пара-*положениям фенольных колец. В промышленности обычно смесь смолы с избытком формальдегида, катализатором и наполнителем нагревают в специальных пресс-формах, из которых вынимают уже готовые изделия (это очень похоже на процесс вулканизации, также приводящий к образованию пространственного полимера — резины). Полученный таким образом материал носит название *«бакелит»* (по фамилии его создателя) и широко применяется уже в течение столетия. Из него делают штепсельные розетки, электрические выключатели, другие электротехнические изделия, некоторые детали машин (например, шестерни), ручки для кастрюль.

Альдегиды окисляются даже такими слабыми окислителями, как $[Ag(NH_3)_2]OH$ (получаемый растворением оксида серебра (I) в аммиачной воде) или гидроксид меди (II) — это *качественные реакции на альдегиды.* Первая из них проходит при слабом нагревании, и в ее результате на стенках пробирки появляется зеркальный налет серебра (*реакция серебряного зеркала*):



$$CH_3—C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3—C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O^-NH_4^+\end{matrix} + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

Вторая реакция требует более сильного нагревания. Голубой цвет осадка $Cu(OH)_2$ сначала изменяется на зеленый (смесь голубого с желтым), затем на желтый (это цвет гидроксида CuOH), а в конце реакции образуется красный осадок Cu_2O:

$$CH_3—C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_3—C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + 2CuOH + H_2O$$

$$2CuOH \xrightarrow{t} Cu_2O + H_2O$$

Получение. Основные лабораторные способы: *окисление спиртов* и *гидратация ацетиленов.* В промышленности формальдегид получают окислением метанола, а уксусный альдегид — окислением этилена; окислителем в обоих случаях служит кислород воздуха в присутствии катализатора.

Применение. Формальдегид используют для получения пластмасс, например бакелита, дубления кож, дезинфекции, протравливания семян. Совсем недавно в нашей стране разработан метод получения такого *полиформальдегида* $(—CH_2—O—)_n$, который обладает высокой химической и термической устойчивостью. Это ценнейший конструкционный пластик, способный во многих случаях заменить металлы. Ацетальдегид используют для получения уксусной кислоты и некоторых пластмасс. Ацетон применяется как исходное вещество для синтеза многих соединений (например, метилметакрилата, полимеризацией которого получают оргстекло); он используется также в качестве растворителя.

ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновые кислоты — соединения, в которых *карбоксильная группа* $—C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$ связана с углеводородным радикалом (в муравьиной кислоте — с атомом водорода).

Низшие кислоты — жидкости с резким запахом. Например, неприятный запах прогоркшего сливочного масла обусловлен образованием масляной кислоты. При попадании на кожу или внутрь организма низшие кислоты дают ожог. Ожог пищевода неразбавленной кислотой (например, уксусной эссенцией) может привести к смертельному исходу!

Строение, общий обзор свойств. Карбоксильная группа состоит из карбонильной и гидроксильной групп, но ее свойства не являются простой суммой свойств этих групп. Причина в сопряжении: *p*-орбиталь кислорода гидроксильной группы, на которой имеется неподеленная пара электронов, образует единую π-систему с соседней π-связью (как и в енолах) 23.

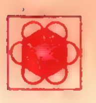
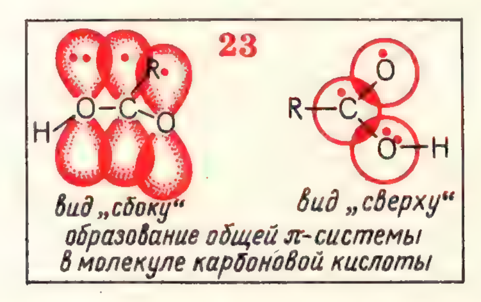
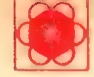


Таблица 31. Структурные формулы, названия и физические свойства некоторых карбоновых кислот

Структурная формула	Название	Температура, °C		Растворимость в воде (на 100 мл)
		плавления	кипения	
$H-C(=O)OH$	Муравьиная кислота (т), метановая кислота	+8,4	+100	∞
$CH_3-C(=O)OH$	Уксусная кислота (т), этановая кислота	+16,6	+118	∞
$CH_3-CH_2-C(=O)OH$	Пропионовая кислота (т), пропановая кислота	−20	+141	∞
$CH_3-(CH_2)_2-C(=O)OH$	Масляная кислота (т), бутановая кислота	−8	+164	5,6 г (−1°C) ∞(20°C)
$CH_3-(CH_2)_{16}-C(=O)OH$	Стеариновая кислота (т), октадекановая кислота	+70	+370 (разл.)	Нерастворима



Стремление к выравниванию электронной плотности в π-системе приводит к смещению пары *p*-электронов кислорода гидроксильной группы в сторону карбонильной группы — это +*M*-эффект группы —OH. В данном случае этот эффект выражен значительно сильнее, чем в енолах и фенолах, поскольку электроны смещаются к атому кислорода, а не углерода. Противоположно направленный



— *I*-эффект гидроксильной группы значительно слабее, чем $+M$-эффект:

R—C(=CH—R′)—Ö—H (−I, +M) R—C(=O)—Ö—H (−I, +M)

енол или фрагмент молекулы фенола *карбоновая кислота*

В карбоновой кислоте +M эффект проявляется в большей степени, чем в енолах и фенолах

В итоге электронная плотность на атоме кислорода гидроксильной группы уменьшается, поэтому он сильнее притягивает к себе электроны связи О—Н. Это ведет к увеличению полярности данной связи (в большей степени, чем в случае фенолов). Карбонильная группа, наоборот, обогащается электронами: заряд $\delta+$ на углероде уменьшается, а заряд $\delta-$ на карбонильном кислороде увеличивается. Карбоксильная группа в целом стабилизирована сопряжением.

Переходя к рассмотрению химических свойств, выделим в молекуле кислоты те связи и группировки, по которым возможно протекание реакций:

R—C(=O)—O—H (4 — R, 3 — C=O, 2 — C—O, 1 — O—H)

1. Высокая полярность связи О—Н — причина кислотных свойств (более сильных, чем у фенолов, и тем более у спиртов). Это главная особенность химии данного класса соединений.

2. Действие нуклеофилов приводит к замещению группы —OH и образованию функциональных производных кислот, например сложных эфиров.

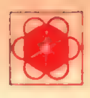
3. Присоединение по связи C=O для кислот нехарактерно, поскольку требует дополнительных затрат энергии на разрушение сопряженной системы (сравните с бензолом!).

4. Возможны реакции по радикалу, например хлорирование:

$$CH_3—COOH + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl—CH_2—COOH + HCl$$

Муравьиная кислота содержит в своей молекуле как карбоксильную, так и альдегидную группы:

H—C(=O)—OH



Поэтому она в отличие от других кислот *очень легко окисляется,* превращаясь в угольную кислоту или ее соль:

$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow NH_4HCO_3 + 3NH_3 + 2Ag\downarrow + H_2O$$

Физические свойства. Молекулы карбоновых кислот образуют димеры (за счет двух *водородных связей*):

$$R-C(=O\cdots H-O)(-O-H\cdots O=)C-R$$

Как следствие эти соединения имеют достаточно высокие температуры кипения — выше, чем у спиртов близкой молекулярной массы (табл. 29 и 31). Муравьиная кислота даже в парах при температуре кипения полностью состоит из димерных молекул; доля димера в парах уксусной кислоты (при 118 °C) составляет 70%. Образованием водородных связей обусловлена и растворимость первых членов гомологического ряда кислот в воде.

Химические свойства. Карбоновые кислоты слабые, но все же их *кислотные свойства* проявляются в водном растворе (они окрашивают лакмус в красный цвет, имеют кислый вкус). По силе эти кислоты слабее фосфорной (по первой ступени), но сильнее угольной. Например, в растворе, содержащем 1 моль уксусной кислоты в 1 л, степень диссоциации последней составляет 0,004:

$$R-C(=O)OH + H_2O \rightleftarrows R-C(=O)O^- + H_3O^+ \quad (\alpha \approx 0{,}004)$$

Анионы карбоновых кислот стабилизированы сопряжением и поэтому легче образуются. В этом заключена вторая причина более сильных кислотных свойств данных веществ по сравнению со спиртами. Строение этих анионов может быть выражено следующими способами:

$$R-C(=O)O^- \longleftrightarrow R-C(-O^-)=O \quad \textit{или} \quad R-C(\cdots O^{\frac{1}{2}-})(\cdots O^{\frac{1}{2}-})$$

Карбоновые кислоты дают те же реакции, что и минеральные: они взаимодействуют с металлами, основными оксидами и гидроксидами, с солями более слабых кислот:

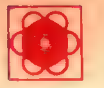
$$2CH_3{-}COOH + Zn \rightarrow 2CH_3{-}COO^- + Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

$$2CH_3{-}COOH + MgO \rightarrow 2CH_3{-}COO^- + Mg^{2+} + H_2O$$

$$2CH_3{-}COOH + Cu(OH)_2 \rightarrow 2CH_3{-}COO^- + Cu^{2+} + 2H_2O$$

$$CH_3{-}COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3{-}COO^- + Na^+ + CO_2\uparrow + H_2O$$

Выделение газа при обработке органического вещества насыщенным раствором гидрокарбоната натрия — *качественная реакция*



на карбоновые кислоты, она позволяет отличить их от фенолов.

Ацетат натрия в водном растворе подвергается гидролизу (но в меньшей степени, чем фенолят):

$$CH_3{-}COO^-Na^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3{-}COOH + Na^+ + OH^-$$

Степень гидролиза ацетатов меди, цинка, железа больше, чем ацетата натрия.

Карбоновые кислоты вытесняются из своих солей более сильными кислотами:

$$CH_3{-}COO^-Na^+ + HCl \rightarrow CH_3{-}COOH + Na^+ + Cl^-$$

Заместители в углеводородном радикале влияют на силу кислоты. Например, степень диссоциации хлоруксусной кислоты примерно в 10 раз больше, чем уксусной. Это явление обусловлено тем, что атом хлора сильнее, чем атом водорода, притягивает к себе электроны σ-связи. В результате на соседнем атоме углерода возникает частичный положительный заряд (δ+), который вызывает смещение электронов следующей σ-связи и т. д.— электроноакцепторное действие атома хлора передается по цепи σ-связей по индукции. Именно поэтому такой эффект назвали *индуктивным.* В итоге полярность связи O—H в хлоруксусной кислоте оказывается выше, чем в уксусной; соответственно выше и кислотность.

$$H{-}CH_2{-}C(=O){-}O{-}H$$

$$Cl{\leftarrow}CH_2{\rightarrow}C(=O){-}O{\rightarrow}H$$

Действие — *I*-эффекта хлора передается по цепи σ-связей и приводит к увеличению полярности связи O—H.

Индуктивный эффект передается по цепи σ-связей с затуханием. По этой причине, например, β-хлорпропионовая кислота $Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ заметно слабее α-хлорпропионовой $CH_3{-}CHCl{-}COOH$ (но все же несколько сильнее пропионовой кислоты). Понятие «индуктивный эффект» было введено именно при изучении силы замещенных уксусных кислот.

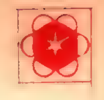
Карбоновые кислоты и спирты при нагревании в присутствии сильной кислоты (катализатор) реагируют с образованием сложного эфира и воды (реакция *этерификации*). Она обратима, и, чтобы довести ее до конца, требуется связывать воду (например, концентрированной серной кислотой) или отгонять сложный эфир.

В состав сложного эфира входит кислород спирта (т. е. в молекуле кислоты происходит замещение гидроксильной группы) — это доказано использованием изотопа ^{18}O:

$$CH_3{-}C(=O){-}OH + C_2H_5{-}\mathbf{O}{-}H \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} CH_3{-}C(=O){-}\mathbf{O}{-}C_2H_5 + H_2O$$

этилацетат

Механизм этой реакции сходен с механизмом образования *простых эфиров* и *полуацеталей*: сначала к карбонильному атому кислорода молекулы кислоты присоединяется протон (катализатор), после чего происходит нуклеофильная атака молекулы спирта на карбоксильный



атом углерода; завершается реакция отщеплением молекулы воды и протона.

Получение кислот. 1. Окислением соответствующего альдегида или первичного спирта (с. 166).

2. Окислением углеводородов воздухом в присутствии катализаторов (солей марганца или кобальта). Из бутана так получают уксусную кислоту, а из парафина — высшие кислоты, из которых затем делают мыло:

$$CH_3{-}CH_2 \,\vdots\, CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[\text{(соли Mn)}]{O_2,\ t} CH_3{-}COOH$$

3. Муравьиную кислоту (в виде соли) получают взаимодействием оксида углерода (II) с концентрированным раствором гидроксида натрия при нагревании и под давлением:

$$NaOH + CO \xrightarrow[5\cdot10^5\ \text{Па}]{120\ ^\circ C} H{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown O^-Na^+\end{matrix}$$

Сложные эфиры. **Электронное строение** сложных эфиров аналогично строению кислот с той разницей, что в эфирах нет связи О—Н. Последнее приводит к более низким, чем у изомерных кислот, температурам кипения (+77 °С — в случае этилацетата), к меньшей растворимости в воде и к отсутствию кислотных свойств.

Химические свойства. Для сложных эфиров наиболее характерны *реакции нуклеофильного замещения группы —OR*, которые могут осуществляться под действием воды (гидролиз), аминов или аммиака (с. 181) и других нуклеофилов.

Гидролиз сложных эфиров происходит при их нагревании с избытком воды в присутствии сильной кислоты. Эта реакция обратная по отношению к этерификации; она приводит к образованию карбоновой кислоты и спирта (с. 178). Гидролиз под действием щелочи идет быстрее и является необратимым, поскольку карбоновая кислота превращается в соль, с которой спирт не реагирует:

$$R{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown O{-}R^I\end{matrix} + NaOH \rightarrow R{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown O^-Na^+\end{matrix} + R^I{-}OH$$

Щелочь в данном случае — реагент, а не катализатор; вместо нее можно использовать карбонат натрия или кальция.

Сложные эфиры **распространены в природе** — они, в частности, обусловливают запах многих плодов, ягод и цветов.

Жиры встречаются во всех живых организмах. Они представляют собой сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот (как правило, высших). В молекулу жира обычно входят остатки разных кислот.

$$\begin{array}{l} CH_2{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R^I \\ |\\ CH{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R^{II} \\ | \\ CH_2{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R^{III} \end{array}$$

общая формула жиров

Твердые жиры образованы предельными кислотами нормального строения, главным

образом пальмитиновой $C_{15}H_{31}$—COOH и стеариновой $C_{17}H_{35}$—COOH. Это *животные жиры*. Жидкие жиры (их называют *маслами*) в большинстве случаев растительного происхождения; в состав их молекул входят остатки непредельных кислот: олеиновой $C_{17}H_{33}$—COOH, линолевой $C_{17}H_{31}$—COOH и др.

Гидролиз жиров в присутствии щелочи или соды приводит к образованию глицерина и мыла — солей высших кислот (по этой причине гидролиз сложных эфиров нередко называют *омылением*):

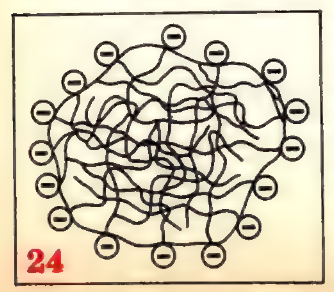
$$\begin{matrix} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^{I} \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^{II} \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^{III} \end{matrix} \xrightarrow[t]{H_2O,\ Na_2CO_3} \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + \left| \begin{matrix} R^{I}-COO^{-}\ Na^{+} \\ R^{II}-COO^{-}\ Na^{+} \\ R^{III}-COO^{-}\ Na^{+} \end{matrix} \right.$$

Жиры являются важным компонентом питания, поэтому сейчас глицерин и мыло производят другими методами (с. 179).

Гидрирование непредельных жиров (действием водорода в присутствии платины) превращает их в твердые предельные жиры. Этот процесс осуществляется в промышленности; полученный таким образом продукт используют для приготовления *маргарина*.

Растительные масла используют также для изготовления *олифы*. Она дает на воздухе прозрачную водонепроницаемую пленку и поэтому применяется как основа так называемых *масляных красок*.

Мыло, синтетические моющие средства. Обычное мыло — это натриевые соли стеариновой и пальмитиновой кислот. В водном растворе мыла анионы собираются в агрегаты таким образом, что все углеводородные радикалы оказываются «спрятанными» внутрь частицы, а на поверхности находятся группы — COO^-, обеспечивающие ее растворимость в воде (24). Жировые загрязнения, которые в воде нерастворимы, растворяются в неполярной «сердцевине» таких агрегатов и поэтому могут быть удалены мыльным раствором. В жесткой воде мыло не обладает моющим действием, поскольку оно превращается в нерастворимые кальциевые и магниевые соли. Этого недостатка лишены *синтетические моющие средства* (СМС), содержащие на конце длинной углеводородной цепи не группу —COO^-, а другую заряженную группировку. Пример: R—O—$SO_3^-Na^+$ (соль алкилсульфата, с. 141). Однако применение СМС имеет негативную сторону: попадая в водоемы, они губят живые организмы, нарушают природное равновесие. Поэтому сейчас стоит проблема синтеза таких веществ, которые, обладая высоким моющим действием, не вредили бы природе (или быстро разлагались бы на безвредные соединения).





Амиды. Кроме сложных эфиров и солей, известны и другие функциональные производные карбоновых кислот, например *амиды.*

Строение и свойства. В амидах атом азота проявляет $+M$- и $-I$-эффекты, причем $+M$ сильнее, а $-I$ слабее, чем группа $-\ddot{O}H$ в кислотах или группа $-\ddot{O}R$ в сложных эфирах (вследствие меньшей электроотрицательности азота по сравнению с кислородом). В результате:

$$R-C(=O)-\ddot{N}H_2 \quad (-I,\ +M)$$

1. В *амидной группе* заряд $\delta+$ на атоме углерода меньше, чем в карбоксильной или сложноэфирной группах, а степень сопряжения выше (напоминаем, что сопряжение стабилизирует молекулу!). Это приводит к *низкой химической активности амидов.* Например, их гидролиз до соответствующих кислот идет значительно труднее, чем гидролиз сложных эфиров (необходимо нагревание с достаточно концентрированной кислотой или щелочью):

$$R-C(=O)NH_2 + H_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{t} R-C(=O)OH + NH_4HSO_4$$

$$R-C(=O)NH_2 + NaOH \xrightarrow{t} R-C(=O)O^-Na^+ + NH_3$$

2. На атоме азота электронная плотность сильно понижена. Поэтому *амиды в отличие от аминов не обладают свойствами оснований;* например, они не дают солей с HCl.

3. Полярность N—H связей увеличена; заряд $\delta-$ на кислороде оказывается также весьма высоким (выше, чем в кислотах). Поэтому *амидные группы образуют между собой водородные связи.* Это приводит к высоким температурам плавления и кипения этих веществ (в случае ацетамида +82 и +222 °C соответственно).

Амиды получают. 1. Нагреванием сухой соли аммония соответствующей карбоновой кислоты:

$$CH_3-C(=O)O^-NH_4^+ \xrightarrow{t} CH_3-C(=O)NH_2 + H_2O\uparrow$$

амид уксусной кислоты (ацетамид)

2. Действием аммиака или амина на сложный эфир:

$$CH_3-C(=O)O-CH_3 + H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-CH_3OH]{t}$$

$$\rightarrow CH_3-C(=O)NH-CH_2-CH_2-CH_3$$

пропиламид уксусной кислоты



Амиды имеют большое значение. Белки — это природные полиамиды; промышленностью выпускаются искуственные полиамиды, например капрон.

ЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ (ГАЛОГЕНО-, ОКСИ- И АМИНОКИСЛОТЫ)

Галогенозамещенные кислоты. Как уже указывалось (с. 176), в углеводородном радикале карбоновых кислот возможно замещение атома водорода на галоген. Существуют кислоты с атомом галогена в α-, β-, γ-, δ- и других положениях цепи, например:

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COOH \qquad \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-CH_2-COOH$$

α-хлорпропионовая кислота (р), 2-хлорпропановая кислота (з)

β-хлорпропионовая кислота (р), 3-хлорпропановая кислота (з)

При обработке хлоркислоты щелочью сначала образуется соль, а затем происходит нуклеофильное замещение хлора на группу —OH с образованием соли *оксикислоты*. Аналогичная реакция может происходить и под действием других нуклеофилов; например, реакция соли хлоркислоты с аммиаком приводит к образованию соли аминокислоты:

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{NaOH} CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COO^-Na^+$$

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COO^-Na^+ \xrightarrow{NaOH} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COO^-Na^+ + NaCl$$

$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COO^-Na^+ \xrightarrow{NH_3} CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^-Na^+ + NH_4Cl$$

Аминокислоты существуют в форме *внутренних солей* (биполярных ионов):

$$[H_2\ddot{N}-CH_2-COOH] \rightarrow H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^-$$

Такое строение приводит к высокой растворимости аминокислот в воде, причем не только низших, но и содержащих достаточно большой углеводородный радикал.

Аминокислоты — нейтральные соединения; их растворы в воде не дают ни кислотной, ни щелочной реакции[1] — в этом они похожи

---

[1] Существуют аминокислоты, содержащие в молекуле 2 аминогруппы или 2 карбоксильные группы. В таких соединениях полной внутренней компенсации нет, и они проявляют соответственно основные или кислотные свойства, как обычные амины или карбоновые кислоты (с. 184).



на обычные соли аммония карбоновых кислот (например, на $CH_3COO^-NH_4^+$).

Кислотные свойства у аминокислот выражены очень слабо. Носителем этих свойств является группа $-\overset{+}{N}H_3$:

$$\underset{\text{аминокислота}}{H_3N^+—CH_2—COO^-} + NaOH \rightarrow H_2N—CH_2—COO^-Na^+ + H_2O$$

$$\underset{\text{соль аммония}}{CH_3—COO^-NH_4^+} + NaOH \rightarrow NH_3 + CH_3—COO^-Na^+ + H_2O$$

Аминокислоты обладают и основными свойствами, но также весьма слабыми, поскольку их проявляет группа $-COO^-$:

$$\underset{\text{аминокислота}}{H_3N^+—CH_2—COO^-} + HCl \rightarrow Cl^- + H_3N^+—CH_2—COOH$$

$$\underset{\text{соль аммония}}{CH_3—COO^-NH_4^+} + HCl \rightarrow Cl^- + NH_4^+ + CH_3—COOH$$

Таким образом, аминокислоты — это амфотерные соединения, реагирующие как со щелочами, так и с сильными кислотами.

Аминокислоты вступают в реакцию *этерификации;* соответствующий сложный эфир выделяется из реакционной смеси после нейтрализации кислоты, которая использовалась в качестве катализатора:

$$H_3\overset{+}{N}—CH_2—COO^- + C_2H_5OH \xrightarrow[\text{2. Нейтрализация}]{\text{1. }(H_2SO_4),\ t} H_2N—CH_2—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O—C_2H_5\end{matrix}$$

Сложные эфиры аминокислот представляют собой малополярные соединения, как правило жидкие при 20 °C.

Нагревание аммониевых солей карбоновых кислот приводит к образованию амидов (с. 181). Аналогично ведут себя и аминокислоты. Большинство из них при нагревании вступает в реакцию *поликонденсации*, в результате которой получается *полиамид*, например:

$$\underset{\omega\text{-аминокапроновая кислота}}{n\,H_3\overset{+}{N}—(—CH_2—)_5—COO^-} \xrightarrow[-(n-1)\,H_2O]{t} \underset{\text{капрон (найлон-6)}}{\left(—\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}—(—CH_2—)_5—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—\right)_n}$$

Капрон благодаря наличию многочисленных водородных связей между амидными группами соседних макромолекул обладает высокой прочностью, а также рядом других ценных свойств. В промышленности его получают полимеризацией циклического амида ω-аминокапроновой кислоты (*капролактама*)[1]:

$$n\ \text{(цикл: }(CH_2)_5—C(=O)—NH\text{)} \xrightarrow{t} \left(—\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}—(CH_2)_5—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—\right)_n$$

[1] Буква ω последняя в греческом алфавите; она показывает, что аминогруппа находится на конце цепи.



Нагревание γ- или δ-аминокислот приводит к образованию не полиамида, а соответствующего лактама (из-за выгодности образования пяти- и шестичленных циклов); из α-аминокислот получается (в зависимости от условий) либо полиамид, либо димерный циклический амид:

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- \xrightarrow{t} \left(-\overset{H}{\overset{|}{N}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right)_n \quad \textit{или} \quad O{=}C\!\!\left<\begin{matrix}CH_2-NH\\ NH-CH_2\end{matrix}\right>\!\!C{=}O$$

α-Аминокислоты занимают совершенно особое положение. Они весьма распространены в природе и являются теми «кирпичиками», из которых построены важнейшие «молекулы жизни» — белки (пептиды). Молекулы α-аминокислот хиральны (с. 126), поскольку в них имеется по меньшей мере один асимметрический атом углерода. Все природные аминокислоты имеют одинаковую конфигурацию при α-углеродном атоме и относятся к L-ряду:

COO^-, H, C, $\overset{+}{N}H_3$, R

α-аминокислоты D-ряда | *α-аминокислоты L-ряда*

Таблица 32

Строение группы R в молекулах аминокислот							
глицина	аланина	цистеина	глутаминовой	лизина	фенилаланина	тирозина	серина
H—	CH_3—	SH–CH_2—	COOH–CH_2–CH_2—	NH_2–CH_2–CH_2–CH_2—	C_6H_5–CH_2—	HO–C_6H_4–CH_2—	OH–CH_2—

В таблице 32 представлено строение восьми аминокислот из тех 20, которые природа наиболее часто использует для построения белков (вообще-то их существует гораздо больше). Некоторые из этих аминокислот (например, лизин) животные организмы, в том числе и человек, не в состоянии синтезировать сами. Такие аминокислоты называют *незаменимыми*. Их недостаток в пище приводит к нарушению многих функций организма и даже может быть причиной истощения, несмотря на достаточную калорийность питания. Поэтому



эти аминокислоты следует получать синтетически и добавлять в пищу в тех районах мира, где она оказывается несбалансированной по аминокислотному составу. Особенно большое значение имеет добавление недостающих аминокислот в корм скоту — малые их дозы резко увеличивают привес и равносильны экономии огромного количества кормов. Сложность проблемы состоит в том, что необходимы исключительно L-аминокислоты (их D-изомеры не используются природой для построения белков). В обычных химических реакциях оба оптических изомера образуются в равных количествах, поэтому приходится производить незаменимые L-аминокислоты с помощью микроорганизмов или использовать смесь L- и D-изомеров. Первое — по ряду причин — не очень удобно, второе экономически невыгодно. В последнее время появились чисто химические методы получения индивидуальных L-изомеров некоторых незаменимых аминокислот, от развития которых в немалой степени зависит решение проблемы белкового дефицита в питании — в мировом масштабе это очень острый вопрос.

БЕЛКИ

Сто с лишним лет назад Ф. Энгельс определил жизнь как «способ существования белковых тел». Время лишь подтвердило ведущую роль белков в процессах жизнедеятельности. Конечно, в осуществлении того, что мы просто и кратко называем «жизнь», участвуют и другие вещества, но все они не могут сравниться с белками по разнообразию своих функций и, что самое главное, практически все реакции с их участием идут при действии *ферментов* — сложнейших катализаторов белковой природы. Даже молекулы нуклеиновых кислот (в которых, как в книге, записана информация о структуре самих белков, а также и другие важные для организма сведения) «включаются в работу» только определенными ферментами. *Каталитическая функция белков главная.* Ферменты обладают исключительной эффективностью и специфичностью — для проведения каждой реакции имеется строго определенный белок-фермент, причем аналогичные ферменты разных организмов отличаются друг от друга. Белки служат также строительным материалом, «транспортным средством», защитой от инфекций и регулируют многие биохимические процессы в организме.

Причина таких, поистине безграничных возможностей заключена в *строении и многообразии белков.*

Белки — это природные полиамиды (полипептиды), построенные из остатков не одной, а двадцати α-L-аминокислот.

В состав молекулы белка может входить от нескольких десятков до сотен тысяч и даже миллионов аминокислотных остатков. Если учесть, что последовательность чередования различных аминокислотных звеньев может быть в принципе любой, то становится понятным, почему число возможных белков практически не ограничено — природе есть из чего выбирать.

Белки содержат всевозможные функциональные группы (практически «всю органическую химию»). Присутствие кислотных и основных групп придает белкам *амфотерные свойства.* Многие группировки в белках могут быть заряженными, и белок в результате



тоже может нести заряд, знак которого зависит от соотношения числа катионных и анионных групп.

При нагревании с кислотой или щелочью происходит *гидролиз белков* по амидным (пептидным) связям до соответствующих аминокислот. В природе этот процесс идет в гораздо более «мягких» условиях — под действием ферментов. В желудке и кишечнике поступившие с пищей белки расщепляются на аминокислоты, которые поступают в кровь и используются затем организмом для синтеза «своих» белков. Собственные белки организма также постоянно подвергаются обновлению — одни разрушаются, а другие синтезируются.

В белках различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру. *Первичная структура* белка — это последовательность соединения различных аминокислотных остатков в полипептидной цепи (в приведенной ниже формуле — последовательность чередования групп R):

```
     O    R^I   H    O   R^III  H    O   R^V   H    O
     ‖    |     |    ‖    |     |    ‖    |    |    ‖
     C    CH    N    C    CH    N    C    CH   N    C
...⁄  \  ⁄  \  ⁄  \  ⁄  \  ⁄  \  ⁄  \  ⁄  \  ⁄  \  ⁄  \  ⁄...
       N     C    CH    N    C    CH    N    C   CH    N
       |     ‖    |     |    ‖    |     |    ‖   |     |
       H     O   R^II   H    O   R^IV   H    O  R^VI   H
```

Чаще всего первичную структуру записывают следующим образом: гли-изол-вал-глут-глутн-цис-цис-ал-сер-вал-..., используя сокращенные названия аминокислот. Каждый индивидуальный белок имеет характерную только для него первичную структуру.

Полипептидная цепь может принимать определенные конформации, которые фиксируются водородными связями между амидными группами. Это *вторичная структура белка*; один из ее вариантов — *α-спираль*. При образовании α-спирали заместители в аминокислотных звеньях (R) оказываются направленными наружу, что обеспечивает возможность их взаимодействия с заместителями других участков цепи. Водородные связи в α-спирали образуются между амидными группами соседних витков.

Молекула белка в целом принимает в пространстве определенную форму, нередко весьма сложную. Эта форма называется *третичной структурой* белка. В белке с определенной третичной структурой вторичная структура отдельных участков цепи может быть различной. Третичная структура фиксируется взаимодействиями разных типов, в первую очередь дисульфидными мостиками —S—S— (между остатками цистеина), водородными связями, притяжением соответственно расположенных заряженных группировок.

Наконец, огромные белковые субъединицы, обладающие определенной третичной структурой, могут объединяться в еще более крупный агрегат — так образуется *четвертичная структура*. Пример белка с четвертичной структурой — гемоглобин. Этот тип надмолекулярной организации имеется не у всех белков.

Третичная (и — где она существует — четвертичная) структура белка определяет его специфические свойства, его физиологическую активность.



Нарушение этой структуры приводит к утрате белком своих особых свойств — например, у ферментов пропадает каталитическая активность. Данный процесс может быть обратимым; так, при небольшом изменении кислотности раствора некоторые белки лишаются необходимой для их функционирования в организме третичной структуры, но приведение кислотности к исходному значению вновь обеспечивает восстановление этой структуры и, таким образом, соответствующих функций белка. Однако гораздо чаще нарушение третичной (и даже вторичной) структуры белка происходит необратимо (например, при нагревании) — этот процесс называют *денатурацией* белка.

Расшифровка первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуры некоторых белков — грандиозный успех науки. Чтобы достичь его, потребовались десятки лет труда многих выдающихся ученых. Сейчас мы знаем даже механизм каталитического действия некоторых ферментов. Осуществлен лабораторный синтез простейших белков. С помощью генной инженерии удается уже сегодня заставить бактерию производить необходимый человеческий белок, например инсулин (он нужен для лечения больных диабетом). Но все это только начало. Биоорганическая химия лишь начинает по-настоящему глубоко постигать тайны происходящих в живом организме химических процессов.

УГЛЕВОДЫ (САХАРА́)

Дать единое определение того, что такое углеводы, вряд ли возможно. *Углеводы* — природные вещества, большая часть которых имеет состав, отвечающий формуле $C_m(H_2O)_n$, где $m \geqslant 3$ — отсюда и название. Некоторые углеводы, в том числе обычный сахар (сахароза), сладкие на вкус, поэтому второе их название — сахара́.

Углеводы делятся на *моно-*, *ди-* и *полисахариды*: ди- и полисахариды при гидролизе дают моносахариды, которые уже далее не гидролизуются.

Моносахариды содержат в молекуле карбонильную ($>C{=}O$) и несколько гидроксильных (—OH) групп; многие из них (с числом атомов углерода больше трех) чаще всего существуют в циклической форме, в которой карбонильная группа отсутствует.

***Моносахариды*. Простейшие углеводы** имеют следующее строение:

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{*}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \qquad\qquad \underset{\displaystyle OH}{CH_2}-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle OH}{CH_2}$$

глицериновый альдегид (т), 2,3-диоксипропаналь — диоксиацетон (р), диоксипропанон

Первый из них дает начало ряду *полиоксиальдегидов*, а второй — ряду *полиоксикетонов*. Глицериновый альдегид существует в виде двух зеркальных изомеров (их обозначают буквами D и L), поскольку в его молекуле имеется один асимметрический атом углерода (в формуле он отмечен звездочкой).

Молекулы **более сложных моносахаридов** содержат не один, а

несколько асимметрических атомов углерода, и у каждого из них возможны две различные конфигурации заместителей. Если в молекуле таких атомов n, то общее число пространственных изомеров равно 2^n. Например, существует 16 изомерных полиоксиальдегидов (8 пар зеркальных антиподов), имеющих следующую структурную формулу:

$$\underset{\large OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\large OH}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-\underset{\large OH}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-\underset{\large OH}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-\underset{\large OH}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

Одним из этих шестнадцати изомеров является *D-глюкоза* — очень распространенный в природе моносахарид (ее зеркальный антипод L-глюкоза в природе почти не встречается).

Глюкоза представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. Наличие большого числа водородных связей между ее молекулами приводит к тому, что глюкоза при нагревании не переходит в газообразное состояние, а разлагается.

Проследим, как была установлена структура D-глюкозы. Сначала по данным элементного анализа нашли, что ее простейшая формула CH_2O. Затем определили относительную молекулярную массу — она оказалась равной 180, из чего следует, что молекулярная формула глюкозы $(CH_2O)_6$ или $C_6H_{12}O_6$. Молекула такого состава должна содержать либо одну двойную связь ($C{=}C$ или $C{=}O$), либо один цикл, поскольку в ней на два атома водорода меньше, чем в соответствующем предельном соединении ($C_6H_{14}O_6$). Глюкоза дает реакцию «серебряного зеркала», значит, в ней имеется *альдегидная группа*. При взаимодействии с гидроксидом меди (II) в присутствии щелочи образуется темно-синий раствор, что доказывает принадлежность вещества к *многоатомным спиртам*. Других функциональных групп в глюкозе не обнаружено. При восстановлении водородом на платине (при 20 °С) образуется шестиатомный спирт состава $C_6H_{14}O_6$ (*сорбит*)[1]. Это значит, что в глюкозе имеется скелет из шести атомов углерода и пять гидроксильных групп, находящихся у разных атомов углерода (с. 167). Несколькими независимыми методами (например, окислением азотной кислотой) доказано, что углеродный скелет имеет неразветвленное строение. Впоследствии была определена и пространственная конфигурация у всех четырех асимметрических атомов углерода.

Дальнейшее изучение показало, что чаще всего глюкоза существует в форме *циклического полуацеталя* (с. 172). В ходе его образования «бывший карбонильный» атом углерода становится асимметрическим, что приводит к двум новым изомерам — их называют *α- и β-формами*. В водном растворе обе формы существуют в равновесии друг с другом; взаимопревращение происходит через открытую — альдегидную — форму (на схеме приведена нумерация атомов углерода):

---

[1] Число гидроксильных групп в веществе можно установить, например, превращением его в соответствующий сложный эфир с последующим определением молекулярной формулы полученного соединения.

α-форма D-глюкозы *открытая (альдегидная) форма D-глюкозы* *β-форма D-глюкозы*

В приведенных формулах показано расположение заместителей относительно условной плоскости цикла (реальный цикл неплоский). Атомы водорода не нарисованы, чтобы не загромождать формулу — их наличие подразумевается. Полуацетальный гидроксил — его называют *глюкозидным*[1] — выделен красным цветом; именно ориентацией этого гидроксила и отличаются между собой две циклические формы. Так, в α-форме группа —CH_2OH, связанная с атомом углерода ^5C, и глюкозидный гидроксил находятся по разные стороны условной плоскости цикла (т. е. в *транс*-положении по отношению друг к другу). В β-форме эти группы расположены по одну сторону кольца (в *цис*-положении).

Содержание открытой формы в растворе очень мало, а из двух циклических преобладает β-форма. Однако если в какой-либо реакции участвует лишь одна из форм, то равновесие смещается в сторону ее образования; в итоге все вещество реагирует именно в этой форме. Так происходит, например, в реакции серебряного зеркала, в которую глюкоза вступает в альдегидной форме. В твердом виде глюкоза обычно находится в α-форме.

Одна из двух наиболее важных *функций глюкозы* в живых организмах — обеспечение их энергией. Образование глюкозы в процессе фотосинтеза из CO_2 и H_2O идет за счет энергии Солнца, которая как бы «запасается впрок» в данном веществе. При *окислении глюкозы* (оно идет постепенно) эта энергия выделяется и используется для обеспечения процессов жизнедеятельности. Конечными продуктами окисления являются CO_2 и H_2O (как при горении):

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Глюкоза, образовавшаяся при фотосинтезе, служит исходным веществом для построения молекул большинства других необходимых живому организму соединений — в этом заключается ее вторая важная биохимическая роль.

Под действием вырабатываемых микроорганизмами ферментов глюкоза может подвергаться *брожению* (это очень сложная цепь превращений, в результате которой образуются более простые вещества), например:

Спиртовое брожение (идет в присутствии дрожжей)

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Молочнокислое брожение

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2\underset{\text{молочная кислота}}{CH_3\text{—}\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}\text{—}COOH}$$

[1] В случае других углеводов — *гликозидным*.

Молочнокислое брожение происходит при скисании молока, квашении капусты, силосовании трав и в других случаях. Образующаяся молочная кислота предохраняет полученный продукт от порчи, препятствуя развитию процессов гниения.

Фруктоза имеет такую же, как и глюкоза, молекулярную формулу ($C_6H_{12}O_6$), но является не полиоксиальдегидом, а *полиоксикетоном.* Молекула фруктозы содержит три асимметрических атома углерода, причем конфигурация у них такая же, как и у соответствующих атомов в молекуле глюкозы. Итак, фруктоза — изомер и «близкий родственник» глюкозы. Она хорошо растворима в воде, имеет сладкий вкус (~ в 3 раза слаще глюкозы).

Фруктоза также наиболее часто встречается в циклических формах (α- или β-), но — в отличие от глюкозы — в пятичленных. В водных растворах фруктозы имеет место равновесие:

α-форма D-фруктозы ⇄ открытая (кетонная) форма D-фруктозы ⇄ β-форма D-фруктозы

Фруктоза и глюкоза в больших количествьах содержатся в сладких фруктах, пчелином меде.

Дисахариды. Молекулы этих углеводов образуются из двух циклических молекул моносахаридов (одинаковых или разных) и *построены по типу простых эфиров:*

$$R{-}OH + R^{I}{-}OH \rightarrow R{-}O{-}R^{I} + H_2O$$

Из всех гидроксильных групп, содержащихся в циклических формах моносахаридов, *наиболее легко подвергается замещению гликозидный гидроксил,* поскольку связанный с ним атом углерода несет наибольший заряд δ+ (этот углерод соединен сразу с двумя атомами кислорода, в то время как остальные лишь с одним). Поэтому в образовании дисахарида участвует гликозидный гидроксил хотя бы одного из двух исходных моносахаридов; второй моносахарид может использовать либо гликозидный, либо другой гидроксил.

Сахароза представляет собой дисахарид, имеющий молекулярную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$ и построенный из остатков *α-глюкозы* и *β-фруктозы:*

остаток α-глюкозы

остаток β-фруктозы

сахароза



В воде сахароза растворяется хорошо, но медленно (в горячей — быстро), на вкус она сладкая. Молекула сахарозы образована при участии двух гликозидных гидроксилов, так что остатки глюкозы и фруктозы входят в состав сахарозы в виде *ацеталей*. Отсутствие полуацетальных групп делает невозможным равновесие с альдегидной формой. Поэтому сахароза является *невосстанавливающим дисахаридом* — она не дает качественных реакций на альдегидную группу (например, реакцию серебряного зеркала).

При нагревании сахарозы с раствором кислоты происходит *гидролиз* ацетальных групп и образуются D-глюкоза и D-фруктоза:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[t]{(H_3O^+)} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Полученный раствор после нейтрализации кислоты дает реакцию серебряного зеркала (вследствие наличия в нем глюкозы).

Сахароза при действии гидроксида кальция образует растворимые в воде *сахараты кальция*. Последние имеют характер молекулярных комплексов, а не солей. При действии на них оксида углерода (IV) выпадает осадок карбоната кальция, а сахароза выделяется в свободном виде. Данную особенность используют для очистки сахарозы от соединений кислотного характера и белков в процессе ее промышленного извлечения из сахарной свеклы или сахарного тростника (названные вещества при обработке гидроксидом кальция выпадают в осадок в виде кальциевых солей, а сахароза остается в растворе в виде сахарата).

Мальтоза и целлобиоза имеют молекулярную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$ и являются изомерами сахарозы. Они образованы из двух молекул D-глюкозы за счет глюкозидного гидроксила одной молекулы и гидроксила, находящегося в положении «4» другой молекулы. В мальтозе остатки D-глюкозы соединены *α-глюкозидной связью*, а в целлобиозе — *β-глюкозидной связью*. Поскольку в одном из этих остатков сохранился глюкозидный гидроксил, оба дисахарида могут существовать как в α-, так и в β-форме, которые в растворе находятся в равновесии с альдегидной формой. Вследствие этого мальтоза и целлобиоза являются *восстанавливающими дисахаридами* — они в отличие от сахарозы дают качественные реакции на альдегиды:

α-глюкозидная связь

α-форма мальтозы

β-глюкозидная связь

β-форма целлобиозы

При *гидролизе мальтозы или целлобиозы* образуется D-глюкоза.

Существует и много **других дисахаридов**. Например, в молоке содержится *лактоза* (молочный сахар); ее гидролиз приводит к глюкозе и *галактозе* (последняя имеет такую же, как глюкоза, структурную формулу, но иное пространственное расположение заместителей у одного из четырех асимметрических атомов углерода).

Полисахариды. Углеводы этого типа представляют собой полимеры, построенные из остатков либо одного моносахарида (*гомополисахариды*), либо разных (*гетерополисахариды*). Наиболее широко распространены в природе гомополисахариды на основе глюкозы: крахмал, гликоген, целлюлоза.

Крахмал. Часть глюкозы, образующейся в растениях при фотосинтезе, используется сразу, а остальная часть под действием ферментов превращается в полисахарид — крахмал — и в таком виде запасается:

$$\underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{крахмал}}{H\text{—}(\text{—}C_6H_{10}O_5\text{—})_n\text{—}OH} + (n-1)H_2O$$

В состав макромолекул крахмала входят остатки D-глюкозы, соединенные между собой по 1,4-положениям α-глюкозидной связью (как в мальтозе):

элементарное звено линейных макромолекул крахмала (остаток α-D-глюкозы)



схема образования спиральной структуры молекул крахмала

В *линейных макромолекулах* величина *n* равна примерно 200. *Эти молекулы свернуты в спираль*, что обусловлено *цис*-геометрией сочленения элементарных звеньев 25. В крахмале, кроме линейных молекул, имеются и разветвленные, молекулярная масса которых значительно больше. Разветвления образуются за счет присоединения цепочек такой же структуры через гидроксильную группу, находящуюся в положении «6» некоторых звеньев.

Качественная реакция на крахмал — появление интенсивной синей окраски при действии иода. Она обусловлена внедрением молекул I_2 во внутренний канал спирали и образованием там ими комплекса с атомами кислорода.

В холодной воде крахмал нерастворим, а в горячей набухает и частично растворяется, образуя клейстер.

Крахмал содержится во многих продуктах питания, например в клубнях картофеля его ~20%, в зерне ~70%. *Пищевая цен-*



ность крахмала обусловлена тем, что в организме он под действием соответствующего фермента (способного расщеплять α-глюкозидные связи) гидролизуется до глюкозы. *Гидролиз крахмала* можно провести и вне организма — нагреванием его с водным раствором кислоты (например, серной). При этом сначала образуются обрывки цепей небольшой длины (декстрины), затем мальтоза и, наконец, глюкоза. Реакция гидролиза крахмала открыта в 1811 г. русским ученым К. Кирхгофом и до сих пор применяется для получения глюкозы в промышленности:

$$\underset{\text{крахмал}}{H—(—C_6H_{10}O_5—)_n—OH} + (n-1)H_2O \xrightarrow[t]{(H_3O^+)} \underset{\text{глюкоза}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

Гликоген — полисахарид, по строению аналогичный крахмалу, но его молекулы более разветвлены и имеют бóльшую молекулярную массу. Он используется животными организмами как форма хранения глюкозы, т. е. для тех же целей, что и крахмал в растениях. У млекопитающих гликоген накапливается в печени и скелетной мускулатуре.

Целлюлоза (клетчатка) — природный полисахарид, состоящий из остатков D-глюкозы, соединенных между собой по положениям «1» и «4» β-глюкозидными связями (как в целлобиозе).

Молекулы целлюлозы имеют *линейное строение* и большую молекулярную массу. Они в отличие от молекул крахмала не свернуты в спираль, а находятся в *вытянутой конформации*. Это обусловлено сочленением элементарных звеньев по *транс*-типу (а не по *цис*-типу, как в крахмале).

элементарное звено макромолекул целлюлозы (остаток β-D-глюкозы)

В каждом элементарном звене имеются три гидроксильные группы. За счет этих групп между макромолекулами образуется множество водородных связей, что приводит к большой механической прочности целлюлозы. Именно это ее свойство и использует природа, применяя данный полисахарид в качестве конструкционного материала растений (в древесине содержится $\sim 50\%$ целлюлозы).

Переплетенные волоконца целлюлозы составляют основу *бумаги* (фильтровальная бумага — практически чистая целлюлоза). Получение бумаги сводится главным образом к отделению целлюлозы от других соединений, присутствующих в древесине. В некоторых растениях (лен, конопля, хлопчатник и др.) молекулы целлюлозы располагаются параллельно друг другу, образуя волокна. После извлечения из растения эти *натуральные волокна* используют для изготовления нитей, тканей, канатов, ваты.



Чтобы получить волокно из целлюлозы, выделенной из древесины, нужно суметь все ее молекулы сориентировать параллельно друг другу. Обычно для этого раствор или расплав полимера продавливают через отверстие очень малого диаметра (фильеру). Но сама целлюлоза при нагревании не плавится, а разлагается и ни в одном растворителе не растворяется. Ее можно перевести в раствор только после химической модификации.

Благодаря наличию групп —OH целлюлоза образует *сложные эфиры* как минеральных, так и карбоновых кислот. В этих веществах водородные связи между молекулами либо отсутствуют совсем (если все группы —OH превращены в сложноэфирные), либо их значительно меньше, чем в исходной целлюлозе. Поэтому сложные эфиры целлюлозы растворяются во многих органических растворителях, что позволяет использовать их для получения лаков (на основе нитратов целлюлозы), пленок и волокон (на основе ди- и триацетатов целлюлозы). Тринитрат целлюлозы (пироксилин) — основа бездымного пороха.

элементарные звенья макромолекул триацетата и тринитрата целлюлозы

Целлюлоза взаимодействует с водно-аммиачным раствором гидроксида меди (II), образуя растворимый в воде *гликолятный комплекс* (с. 167). Его растворимость вызвана отталкиванием полимерных цепей, которые приобрели отрицательный заряд.

Гидролиз целлюлозы идет труднее, чем гидролиз крахмала. При неполном гидролизе образуется целлобиоза, полный гидролиз приводит к глюкозе:

$$\underset{\text{целлюлоза}}{H-(-C_6H_{10}O_5-)_n-OH} \xrightarrow{(H_3O^+),\ t} \underset{\text{глюкоза}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

Эта реакция используется в промышленности; полученную глюкозу далее сбраживают в спирт.

В организмах многих животных, в том числе и в человеческом организме, нет фермента, способного гидролизовать β-глюкозидные связи — это исключает возможность употреблять целлюлозу в пищу. Такой фермент вырабатывается некоторыми микроорганизмами, живущими в желудках жвачных животных, термитов, муравьев-древоточцев, а также в почве. Перечисленные животные поэтому могут питаться целлюлозой. Почвенные бактерии способствуют переработке целлюлозы, содержащейся в опавших листьях, стволах деревьев и т. д.

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО





ХИМИЗАЦИЯ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СССР

«Страна крайне нуждается в том, чтобы усилия «большой науки», наряду с разработкой теоретических проблем, в большей мере были сосредоточены на решении ключѐвых народнохозяйственных вопросов, на открытиях, способных внести подлинно революционные изменения в производство» (Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 42—43). *Химизация* — это внедрение достижений химии в народное хозяйство с целью ускоренного развития производительных сил, повышения эффективности общественного производства и создания условий для удовлетворения материальных и культурных потребностей социалистического общества. Проблема химизации народного хозяйства СССР была впервые поставлена В. И. Лениным, который указывал на необходимость всемерно развивать химическую промышленность как условие успешного развития социалистической экономики. Химизация народного хозяйства имеет двоякое значение. Во-первых, она усовершенствует технологию производственных процессов, заменяя механические операции химическим воздействием. Во-вторых, химия вообще и химия полимеров и керамики в частности являются важнейшим источником дешевого сырья и новых материалов. Химизация народного хозяйства включает:

1) широкое использование химических процессов во всех отраслях материального производства;

2) использование в промышленности и строительстве синтетических материалов и пластмасс вместо цветных металлов, сплавов и природных материалов;

3) развитие производства минеральных удобрений и химических средств защиты растений;

4) замену природных материалов и пищевого сырья, расходуемых химической промышленностью на синтетические продукты;

5) развитие химических производств для нужд здравоохранения;

6) использование химических продуктов и синтетических материалов в производстве товаров широкого потребления.

Основу химизации народного хозяйства составляет *химическая промышленность*. Поэтому темпы ее развития в нашей стране опережают темпы роста промышленного производства в целом. Принятые на XXVI съезде КПСС решения по «Основным направлениям экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года» предусматривают увеличение объема производства химической и нефтехимической продукции на 30—33% при условии, что объем промышленной продукции будет увеличен на 26—28%[1]. В таблице 33 представлена информация о темпах роста производства важнейших химических продуктов и материалов.

---

[1] См.: Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 147, 152.



Таблица 33. **Производство важнейших продуктов химической промышленности в СССР**

Продукты	Единицы измерения	Годы						
		1940	1945	1961	1970	1975	1980	1985
Серная кислота	млн. т	1,6	0,8	5,4	12,0	18,6	23,0	—
Минеральные удобрения	млн. т в условн. ед.[1]	3,2	1,2	13,9	55,4	90,2	143,0	150—155
Синтетические смолы и пластмассы	тыс. т	11	21	312	1670	2800	3600	6250
Химические волокна	тыс. т	11	1,0	211	623	955	1500	1600

[1] В пересчете на оксид калия, оксид фосфора (V) и азот.

ОБЩИЕ НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Научную основу химической промышленности составляет *химическая технология* — наука о методах и средствах массовой химической переработки сырья в предметы потребления и средства производства.

Химическая технология является своеобразным мостом, соединяющим химию с производством. Самые грандиозные научные открытия остаются нереализованными в практическом плане, покуда на основе этих открытий не будет разработана и внедрена в производство приемлемая технология. Иначе говоря, химия становится производительной силой только через технологию. Других путей нет.

Длительное время считали, что **основу химической технологии составляют сырье, энергия и аппаратура.** В настоящее время выделяют по меньшей мере 10 элементов химической технологии. К ним относятся:

1) физико-химия процесса и поиски оптимальных физико-химических условий его осуществления;

2) сырье, основные и побочные продукты, отходы производства;

3) энергетика процесса, условия максимального полезного действия энергии;

4) аппаратура, среди которой наиболее важны химические реакторы, аппараты для осуществления химико-технологических процессов;

5) материалы аппаратуры и средства их защиты от коррозии, создание новых материалов;

6) аналитический контроль и управление процессом (включая автоматизацию и управление ЭВМ);



7) организация и охрана труда;

8) защита окружающей среды и создание *экотехнологии*, т. е. технологии, при использовании которой химическое производство не наносит ущерба окружающей среде;

9) экономика производства, включая капиталовложения, производительность труда и себестоимость продукции;

10) развитие принципиально новых химико-технологических процессов, в том числе с использованием экстремальных воздействий (космическая технология, радиационные, плазмохимические, криохимические процессы).

В современных химических производствах широко используются **общие технологические принципы**: непрерывность процесса, противоток, утилизация теплоты реакции (благодаря теплообмену), комплексное использование сырья и отходов производства.

Процессы бывают непрерывные, периодические и циркуляционные. В *непрерывных процессах* исходное сырье непрерывно подается в реакционный аппарат, а продукты химического взаимодействия отводятся из аппарата (с. 207). Принцип непрерывности используется в производстве чугуна, при обжиге извести, в контактном способе производства серной кислоты, при синтезе аммиака и в производстве водяного газа.

В *периодическом (прерывном) процессе* стадии смешивания реагирующих веществ, химического взаимодействия и выделения продуктов реакции, составляющие цикл, следуют друг за другом и периодически повторяются через определенные промежутки времени. В каждом цикле условия протекания реакции непрерывно изменяются, так как с течением времени концентрация исходных веществ уменьшается, что ведет к снижению скорости реакции, изменению температуры и т. д. Вследствие этого периодические процессы менее производительны. Их используют в производстве стали, кокса, многих органических красителей, взрывчатых веществ, соляной кислоты и других химических продуктов.

В современной химической промышленности стремятся (там, где это возможно) перейти от периодических к непрерывным способам производства. Например, периодический способ получения анилина путем восстановления нитробензола чугунной стружкой с соляной кислотой в настоящее время заменен непрерывным методом — каталитическим гидрированием нитробензола водородом.

Некоторые процессы производства осуществляются *полунепрерывным путем*. Например, в коксохимическом производстве коксование — периодический процесс, а переработка коксового газа — непрерывный.

В *циркуляционном (циклическом) процессе* реакционная смесь, покидающая реактор, разделяется. Непрореагировавшие исходные смеси после обогащения реагентами снова направляют в аппарат (с. 210). Применение циркуляционного принципа способствует более полному использованию сырья и позволяет значительно повысить производительность процесса (с. 210 и 216).

В химической технологии осуществляются следующие принципы.

Принцип противотока. *Противотоком* называется противоположно направленное движение взаимодействующих веществ.

Движение веществ в одном и тот же направлении носит название *прямотока* (схема *а*):



а $t_1 \longrightarrow t_2$; $t_3 \longrightarrow t_4$

б $t_1 \longrightarrow t_2$; $t_3 \longleftarrow t_4$

Противоток (схема *б*) применяют для реализации оптимальных условий массо- и теплообмена (проведение химических реакций, поглощение газов, растворение твердых тел, охлаждение продуктов реакции, нагревание исходных веществ и т. д.).

Принцип кипящего слоя, или псевдоожижения. Для организации *кипящего слоя, или псевдоожижения,* газообразные реагенты продувают через отверстия снизу аппарата, а находящиеся в нем твердые исходные вещества при этом как бы кипят, находясь все время во взвешенном состоянии. Этот принцип получил широкое распространение в химической промышленности для интенсификации гетерогенных процессов, т. е. химического или физического взаимодействия веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях (обжиг пирита в производстве серной кислоты, каталитический крекинг нефтепродуктов, сушка влажных материалов, сорбция из газовых смесей и растворов и т. д.).

Принцип утилизации теплоты реакции. *Утилизация теплоты* реакции, т. е. использование выделяющейся при химических взаимодействиях теплоты для подогрева исходного сырья или дальнейшей тепловой обработки образующихся продуктов позволяет резко снижать производственные энергетические затраты. Например, в производстве чугуна в домну подают воздух, нагретый за счет теплоты происходящих реакций.

Принцип использования производственных отходов (комплексное использование сырья, безотходная технология). Превращение отходов в побочные продукты производства позволяет полнее использовать сырье, что в свою очередь снижает стоимость продукции и предотвращает загрязнение окружающей среды. Например, из полиметаллических сульфидных руд при комплексной переработке получают цветные металлы, серу, серную кислоту и оксид железа (III) для выплавки чугуна. Комплексное использование сырья служит основой комбинирования предприятий. При этом возникают новые производства, перерабатывающие отходы основного предприятия, что дает высокий экономический эффект и является важнейшим элементом химизации народного хозяйства.

Организация химического производства — процесс чрезвычайно трудоемкий. Необходимо решить много проблем, связанных с выбором сырья и способов его подготовки, определить оптимальные физико-химические параметры ведения химико-технологического процесса (температура, давление, применение катализатора и т. д.). Современное химическое предприятие характеризуется высокой степенью автоматизации.

СЫРЬЕ

Любое химическое производство начинается с сырья, которое по происхождению может быть минеральным, растительным или животным. В химической промышленности чаще всего используется



минеральное сырье, т. е. добываемые из земных недр природные минералы. Минеральное сырье делится на рудное, нерудное и горючее. *Рудное сырье,* или *руда,* служит для получения металлов. *Нерудное минеральное сырье* — это горные породы или минералы, являющиеся источником получения неметаллических химических продуктов. *Горючее минеральное сырье* — ископаемые, которые могут служить в качестве топлива (каменные и бурые угли, нефть, природный газ и т. п.). Этот вид сырья иногда называют *органическим,* так как оно имеет органическое происхождение. В последние годы органическое сырье все чаще используют не в качестве топлива, а как сырье для химической промышленности.

До поступления на химическое производство минеральное сырье, как правило, подвергается предварительной обработке, после которой его состав и свойства удовлетворяли бы требованиям данного технологического процесса. Такая обработка состоит из совокупности ряда механических, химических и физико-химических операций (измельчение, укрупнение, обезвоживание, обогащение, или флотация). *Флотация* основана на различной смачиваемости водой полезных компонентов и пустой породы минерального сырья. Например, флотацией полиметаллических сульфидных руд получают отдельные концентраты, отделяя при этом пустую породу.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Химико-технологические процессы, как правило, требуют значительных энергетических затрат. Расход энергии связан не только с осуществлением химических превращений, но и с проведением вспомогательных механических операций (подготовка и транспорт сырья, смешение и фильтрование растворов, сжатие газов и т. д.).

Из всей вырабатываемой в СССР энергии более 10% расходуется химической промышленностью.

Основным источником энергии для осуществления химико-технологического процесса является тепловая и электрическая энергия. *Электрическая энергия* используется: 1) для различных электрохимических процессов (электролиз растворов и расплавов солей); 2) для электротермических процессов (плавление, возгонка, получение элементного фосфора и т. д.); 3) в электромагнитных процессах (разделение продуктов): 4) в электростатических процессах (электрокрекинг углеводородов) и т. д.

Энергия, получаемая из топлива, используется для разнообразных физических процессов (нагревание, плавление, сушка и т. д.) и для нагревания реагентов при химических превращениях.

Топливо — это материал, служащий источником энергии. Название топлива, как правило, отражает его природу или назначение (например, горючие вещества, ядерное топливо, ракетное топливо и т. д.). В горючих веществах основной составной частью является углерод. Эти вещества находят широкое применение для получения энергии или служат сырьем в химической промышленности. По происхождению топливо делится на *природное* (нефть, уголь, при-



Таблица 34. **Расход энергии в некоторых химических производствах (на 1 т продукта)**

Название продукта	Расход энергии		
	электрической, квт·ч[1]	при сгорании топлива, кДж	в переводе на условное топливо, кг[2]
Чугун (доменная выплавка)	—	$3{,}14 \cdot 10^7$	1000
Мартеновская сталь	—	$5{,}85 \cdot 10^6$	160
Алюминий	15 000—18 000	—	2040
Магний	20 000—24 000	—	2700
Карбид кальция	2700—3200	—	360
Фосфор (электровозгонка)	12 000—20 000	—	2000
Серная кислота	75—80	$2{,}9 \cdot 10^5$	20
Фарфоровые и фаянсовые изделия	300—900	$10{,}5 \cdot 10^7$	2900
Хлор (электролиз поваренной соли)	2600—3700	—	390
Синтетический каучук на основе ацетилена (включая получение полупродуктов)	14 000—16 000	—	1840
Синтетический аммиак	1200—1500	—	165

[1] 1 квт·ч электроэнергии 3600 кДж.
[2] Условным называется топливо, калорийность которого равна 29 314 кДж/кг.

родный газ, горючие сланцы, торф, древесина) и *искусственное* (кокс, моторные топлива, генераторные газы и пр.), а по агрегатному состоянию — на твердое, жидкое и газообразное.

Таблица 35. **Мировые запасы энергии различных источников**

Источники энергии	Запасы энергии, млрд. кВт·ч
Торф	$480 \cdot 10^3$
Угли бурые	$5{,}8 \cdot 10^6$
Угли каменные	$30 \cdot 10^6$
Сланцы горючие	$700 \cdot 10^3$
Газ природный	$80 \cdot 10^3$
Нефть	$223 \cdot 10^3$
Древесина (годовой прирост)	$200 \cdot 10^3$
Солнечная энергия	$150 \cdot 10^6$
Энергия ветра	$150 \cdot 10^3$
Энергия приливов и отливов	$70 \cdot 10^6$
Энергия рек	$23 \cdot 10^3$
Энергия ядерного горючего	Практически безграничны

В настоящее время основным источником получения тепловой энергии служит нефть. В топливно-энергетических балансах промышленно развитых стран доля нефти составляет 27%, газа — 17%,



угля — 30%. Остальные 6% приходятся на все прочие источники энергии, включая гидроэлектростанции, атомные электростанции, геотермальные, ветровые, солнечные и другие установки. Тенденция увеличения расхода природного газа и нефти объясняется большей их экономичностью (относительная простота добычи, транспорта, хранения и использования). Однако природные ресурсы нефти и газа ограничены и невосполнимы. Их нужно беречь, поэтому принципом топливной энергетики СССР является *максимальное и комплексное энергохимическое использование топливных ресурсов.* Из соображений экономии вытекает необходимость: 1) максимального использования теплоты; 2) максимального использования местных топливных ресурсов и производственных отходов; 3) вторичного использования теплоты; 4) регенерации и рекуперации теплоты; 5) уменьшения потерь теплоты в окружающую среду.

Теплота, выделяющаяся при химических превращениях в реакторе, используется для нагревания исходных продуктов 26, 27.

продукты
реактор
реагенты
реагенты
продукты
26

Горячие газы, проходя по трубам, отдают теплоту воде, находящейся в межтрубном пространстве, а образующийся пар используется далее.

Бережное использование энергетических ресурсов — хозяйственная политика КПСС.

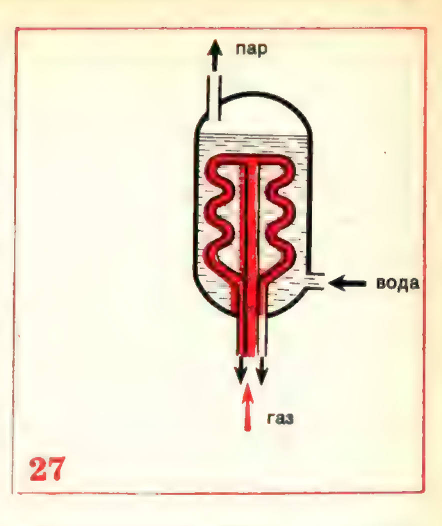
В будущем восполнение топливных ресурсов связывают с *рациональной переработкой угля,* который необходимо научиться сжижать (запасы угля превышают 95% от запасов природных топлив).

Неисчерпаемые возможности таит *ядерная энергетика.* Расчеты показали, что при правильном использовании урана можно не бо-



яться его истощения в ближайшие тысячелетия. В перспективе получение энергии *управляемым термоядерным синтезом* ядер дейтерия и трития.

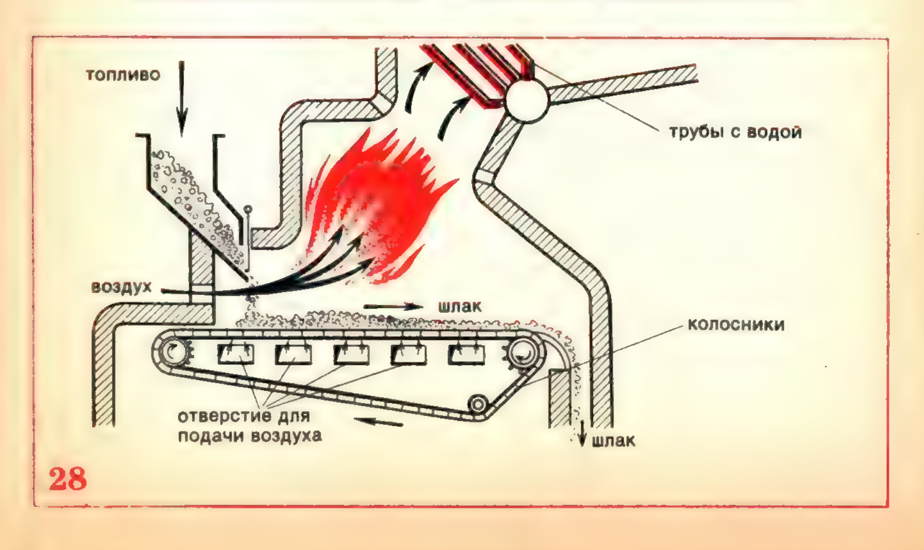
В промышленности твердое топливо сжигают в печах непрерывного действия. Принцип непрерывности осуществляется при помощи подвижной колосниковой решетки (28), на которую непрерывно подается твердое топливо. Жидкое топливо вводится в топку через форсунку при помощи водяного пара или сжатого воздуха. Еще лучше смешивается с воздухом и полнее сгорает газообразное топливо. Для сжигания газообразного топлива используются также особые керамические печи, в которых горючий газ и требуемое количество воздуха подаются в мельчайшие каналы, где происходит сгорание.



27

Таблица 36. **Виды топлива**

Название топлива	Содержание углерода, %	Теплота сгорания, кДж/кг
Антрацит	95	34 000
Каменный уголь	75—90	35 000
Бурый уголь	65—70	28 000
Торф сухой	55—60	23 000
Нефть	80—87	44 000
Природный газ	До 95% метана	50 000



28



Газообразное топливо имеет ряд преимуществ перед твердым топливом: 1) экономически более выгодна добыча и транспортировка; 2) упрощается устройство топок и облегчается труд человека при подаче топлива в печь; 3) упрощается управление процессом горения и облегчается соблюдение гигиены труда; 4) достигается более полное и рациональное сжигание топлива; 5) почти полностью устраняется засорение окружающей среды. По этим причинам газообразное топливо находит себе все более широкое применение в промышленности, а также в качестве бытового топлива и в автотранспорте.

Природное газообразное топливо — природный газ содержит около 95% метана. Его добывают из газовых или нефтяных месторождений. Искусственное газообразное топливо получают переработкой угля. Это *генераторные* (воздушный, смешанный, водяной) и *коксовый газы* (с. 212). Газообразное топливо является не только удобным видом топлива, но и ценнейшим сырьем в производстве основного органического синтеза (например, ацетилена, метанола, формальдегида и др.).

Единственное жидкое природное топливо — *нефть* является сложной смесью циклопарафинов (нафтенов), предельных и ароматических углеводородов. Нефть как топливо непосредственно не применяется, а перерабатывается в товарные нефтепродукты методами фракционированной перегонки, термического и каталитического крекинга, каталитического риформинга и т. д. (с. 212).

Важнейшими группами нефтепродуктов являются *топлива* и *смазочные масла*. Нефтяные топлива разделяются на *моторные*, применяемые в двигателях, и *котельные* — для сжигания в топках паровых котлов и в промышленных печах. Первые из них подразделяются в свою очередь на *карбюраторные*, *дизельные* и *топлива для реактивных авиационных двигателей*. Карбюраторным топливом для двигателей внутреннего сгорания с карбюраторами является бензин, важнейшей характеристикой которого является его стойкость к детонации. *Детонация* — это чрезмерно быстрое сгорание топливной смеси в цилиндре карбюраторного двигателя, нарушающее нормальную работу двигателя. Наиболее склонны к детонации предельные углеводороды нормального строения, тогда как предельные углеводороды с сильно разветвленной цепью детонируют слабо. Способность бензина к детонации оценивается *октановым числом*. В качестве стандарта принимается *н*-гептан и 2,2,4-триметилпентан (изооктан), октановые числа которых считают равными 0 и 100 соответственно:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

н-гептан

$$H_3{}^1C-{}^2C(CH_3)_2-{}^3CH_2-{}^4CH(CH_3)-{}^5CH_3$$

2,2,4-триметилпентан

Если октановое число равно 80, то это значит, что данный вид топлива детонирует в смеси с воздухом как смесь, состоящая из 80% изооктана и 20% гептана.



Таблица 37. **Октановые числа бензина**

Способ получения бензина	Октановое число
Прямая перегонка	66—80
Термический крекинг	60—75
Каталитический крекинг	80
Каталитический риформинг	85—90

Сорта автомобильных бензинов обозначают буквой А и цифрой, указывающей его октановое число, например: бензин А-72, А-91, А-95. Сорта авиационного бензина обозначают буквой Б, например: Б-95, Б-100.

Промышленной переработкой каменных углей, называемой *коксованием*, занимаются коксохимические предприятия. Основными продуктами являются *кокс, каменноугольная смола* и *коксовый газ*. Дальнейшей переработкой каменноугольной смолы получают ценнейшие органические продукты: бензол, толуол, фенолы, нафталин и др. (с. 212).

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Современная химическая промышленность выпускает десятки тысяч продуктов. Все многообразие химико-технологических процессов можно свести к пяти основным группам: механические, гидродинамические, тепловые, диффузионные (массообменные) и химические.

Механические процессы — это процессы дробления, измельчения, агломерации, транспортирования твердых материалов, гранулирования и т. п. *Гидродинамические процессы* — это процессы перемещения жидкостей и газов по трубопроводам, перемешивания, псевдосжижения, очистка газов от пыли и тумана и др. *Тепловые процессы* — это процессы нагревания, охлаждения, конденсации, выпаривания и т. д. *Диффузионные (массообменные) процессы* — это процессы абсорбции, ректификации, растворения, кристаллизации, сушки и т. д.

Наиболее важна и многообразна группа химических процессов, связанных с изменением химического состава и свойств веществ. К ним относятся: *процессы горения* — сжигание топлива, серы, пирита и других веществ; *пирогенные процессы* — коксование углей, крекинг нефти, сухая перегонка дерева; *электрохимические процессы* — электролиз растворов и расплавов солей, электроосаждение металлов; *электротермические процессы* — получение карбида кальция, электровозгонка фосфора, плавка стали; *процессы восстановления* — получение железа и других металлов из руд и химических соединений; *термическая диссоциация* — получение извести и глинозема; *обжиг, спекание* — высокотемпературный синтез силикатов, получение цемента и керамики; *синтез неорганических соединений* — получение кислот, щелочей, солей, металлических сплавов и других неорганических веществ; *гидрирование* — синтез аммиака, метанола,



гидрогенизация жиров; *основной органический синтез* веществ на основе оксида углерода (II), олефинов, ацетилена и других органических соединений; *полимеризация и поликонденсация* — получение вьюокомолекулярных органических соединений и на их основе синтетических каучуков, резин, пластмасс и т. д.

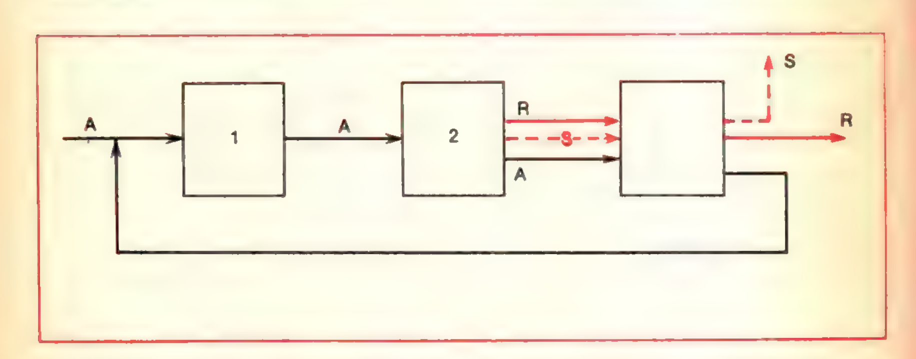
Каждое химическое производство состоит из трех взаимосвязанных стадий:

1) подготовка сырья и подвод реагирующих компонентов в зону реакции;

2) химическое превращение;

3) отвод продуктов и непрореагировавших веществ из зоны реакции, выделение целевого продукта.

Схематически химико-технологический процесс изображается следующей схемой:



A — реагент, R — целевой продукт, S — побочный продукт.

Каждая стадия осуществляется комбинацией различных типовых процессов на основе общих принципов и закономерностей химической технологии (с. 197).

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛОВ

Производство чугуна. **Сырье:** железная руда.

Вспомогательные материалы: кокс (иногда природный газ), воздух, обогащенный кислородом, флюсы (известняк, доломит).

Основной химический процесс: содержащийся в руде оксид железа (III) восстанавливается оксидом углерода (II):

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2 + 32 \text{ кДж/моль}$$

Кокс сгорает до оксида углерода (IV), при этом выделяется теплота, необходимая для расплавления железа, шлаков, а также проведения самой реакции:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 394 \text{ кДж/моль}$$

Оксид углерода (IV) восстанавливается коксом до оксида углерода (II):

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO - 174 \text{ кДж/моль}$$



Побочные процессы: одновременно восстанавливаются оксиды других элементов, содержащихся в железной руде:

$$MnO_2 + 2CO \rightarrow Mn + 2CO_2$$
$$SiO_2 + 2CO \rightarrow Si + 2CO_2$$
$$P_2O_5 + 5CO \rightarrow 2P + 5CO_2$$

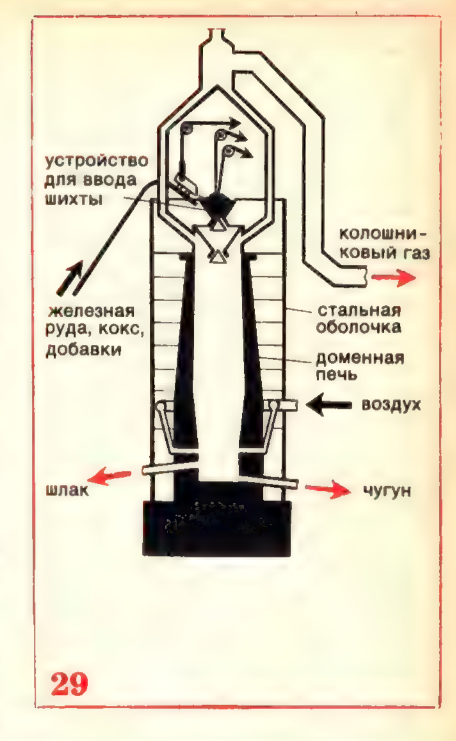
Содержащиеся в руде тугоплавкие примеси (оксид кремния) удаляются в виде легкоплавких шлаков взаимодействием с оксидом кальция:

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$$

Оксид кальция образуется при разложении известняка или доломита:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - 171\ кДж/моль$$

Особенности технологического процесса: чугун получают в специальных печах — домнах (29). В верхнюю часть домны (колошник) подают последовательно сырье и вспомогательные материалы, в нижнюю (горн) продувают противотоком воздух, предварительно нагретый в регенераторе (с. 198) за счет сжигания колошникового газа.



Характеристика процесса: производство непрерывное (однако засыпание шихты и выпуск чугуна производятся периодически), используются теплота реакции и принцип противотока.

Основной продукт: чугун.

Побочные продукты: шлак, колошниковый газ.

Производство стали. **Сырье:** чугун, металлолом, оксиды железа.

Вспомогательные материалы: воздух, обогащенный кислородом, добавки (например, оксид кальция, ферромарганец).

Основной химический процесс: содержащиеся в жидком чугуне элементы (углерод, кремний, марганец, фосфор и сера) окисляются кислородом:

$$2C + O_2 \xrightarrow{t} 2CO$$
$$Si + O_2 \xrightarrow{t} SiO_2$$
$$2Mn + O_2 \xrightarrow{t} 2MnO$$
$$4P + 5O_2 \xrightarrow{t} 2P_2O_5$$
$$S + O_2 \xrightarrow{t} SO_2$$
$$2Fe + O_2 \xrightarrow{t} 2FeO$$



Образовавшийся оксид железа (II) тоже принимает участие в окислении примесей:

$$C + FeO \xrightarrow{t} Fe + CO$$
$$Si + 2FeO \xrightarrow{t} 2Fe + SiO_2$$
$$Mn + FeO \xrightarrow{t} Fe + MnO$$
$$2P + 5FeO \xrightarrow{t} 5Fe + P_2O_5$$

Оксиды кремния и фосфора удаляют в виде шлаков добавлением извести:

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$$
$$3CaO + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

Побочные процессы: для удаления образующегося оксида железа (II) добавляют ферромарганец (так называемый раскислитель):

$$FeO + Mn \rightarrow MnO + Fe$$

Оксид марганца (II) удаляют в виде шлака:

$$MnO + SiO_2 \rightarrow MnSiO_3$$

Особенности технологического процесса: 1) *кислородно-конверторный способ.* Окисление примесей проводят в специальных аппаратах — конверторах продуванием воздуха через расплавленный чугун; 2) *мартеновский способ.* Окисление примесей проводят в мартеновских печах, пропуская предварительно нагретый в регенераторах воздух над расплавленным чугуном.

Характеристика процесса: производство периодическое.

Основной продукт: сталь.

Побочные продукты: шлак, отходящий газ.

Производство алюминия электролизом расплава.

Сырье: боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Вспомогательные материалы: криолит $AlF_3 \cdot 3NaF$, угольные электроды.

Основной химический процесс: раствор оксида алюминия в расплавленном криолите при 950 °С подвергается электролизу:

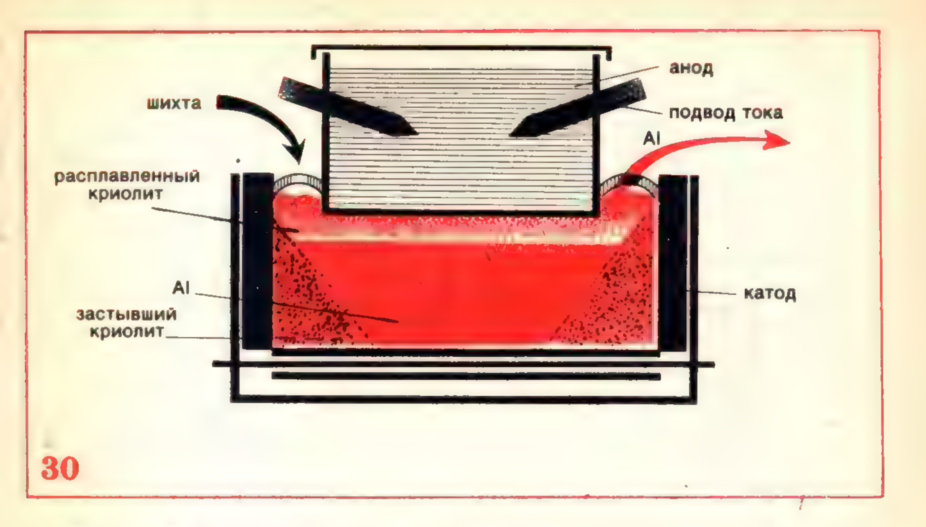
На катоде	На аноде
$Al^{+3} + 3\bar{e} \rightarrow Al^0$	$O^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow O^0$
	$O + O \rightarrow O_2$

Графитовые аноды окисляются выделяющимся кислородом, поэтому их по мере сгорания автоматически заменяют другими. Суммарный процесс может быть изображен уравнением:

$$Al_2O_3 + 2C \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Al + CO + CO_2$$

Особенности технологического процесса: в электролизер периодически загружают шихту, плавление и электролитическое разложение оксида алюминия ведут непрерывно при разности потенциалов 4—5 В, расплавленный алюминий по мере накопления периодически перекачивают в вакуумный ковш 30.





30

Основной продукт: алюминий.
Побочный продукт: отходящий газ.

ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Контактный способ производства серной кислоты.
Сырье: пирит FeS_2, самородная сера, серосодержащие газы — отходы цветной металлургии, воздух.

Вспомогательные материалы: серная кислота (98%), катализатор — оксид ванадия (V).

Основной химический процесс: пирит подвергают обжигу кислородом воздуха:

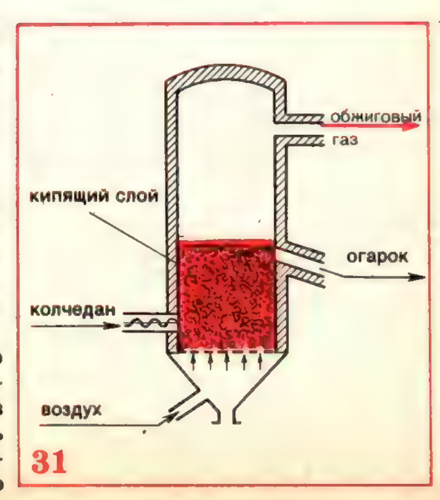
$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow + 3420 \text{ кДж}$$

Обжиговый газ после тщательной очистки поступает в контактный аппарат, где в присутствии катализатора при 450°C окисляется до оксида серы (VI):

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 94{,}4 \text{ кДж}$$

Оксид серы (VI) поглощают концентрированной серной кислотой, образуется олеум, из которого можно приготовить серную кислоту любой концентрации.

Особенности технологического процесса: производство непрерывное, обжиг колчедана ведут в кипящем слое, продувая в печь воздух, нагретый отходящим обжиговым газом (31). Тщательно



31



катализатор
предварительно нагретый синтез-газ
оксид серы (IV), кислород, азот
оксид серы (VI), кислород, азот
контактная печь
теплообменник

32

очищенный обжиговый газ перед поступлением в контактный аппарат нагревают за счет теплоты газов, выходящих из контактного аппарата 32. В поглотительных башнях оксид серы (VI) поглощают серной кислотой противотоком.

Основной продукт: олеум.

Синтез аммиака.

Сырье: азотоводородная смесь.

Вспомогательный материал: катализатор (пористое железо).

Основной химический процесс: азотоводородную смесь получают парокислородной конверсией метана:

$$CH_4 + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO + 3H_2 - 211 \text{ кДж}$$
$$2CH_4 + O_2 \rightleftarrows 2CO + 4H_2 + 70 \text{ кДж}$$
$$CO + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 38 \text{ кДж}$$

Газы реагируют при 450—500 °С в присутствии катализатора под давлением $15 \cdot 10^6$ Па с образованием 10—20% аммиака:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92 \text{ кДж}$$

Особенности технологического процесса: направление движения азотоводородной смеси в колонне синтеза выбирают таким образом, чтобы максимально использовать теплоту реакции и предохранить наружные стенки аппарата от чрезмерного нагревания (см. направ-



азот, водород
стальная оболочка
предварительно нагретый синтез-газ
циркуляционный насос
нагреватель
катализатор
холодильник
дополнительный впуск холодного газа
азот, водород
тепло-обменник
отстойник
аммиак
аммиак, азот, водород

33

ление потоков, 33). Образующийся аммиак (10—20%) отделяют сжижением, возвращая непрореагировавшую азотоводородную смесь в колонну синтеза. Процесс непрерывный, циркуляционный.

Основной продукт: аммиак.

Производство азотной кислоты.

Сырье: аммиак, воздух.

Вспомогательные материалы: катализаторы (платинородиевые сетки), вода, концентрированная серная кислота.

Основной химический процесс: аммиак в смеси с воздухом окисляется при температуре 800 °C в присутствии катализатора до оксида азота (II):

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O_{(г)} + 932 \text{ кДж}$$

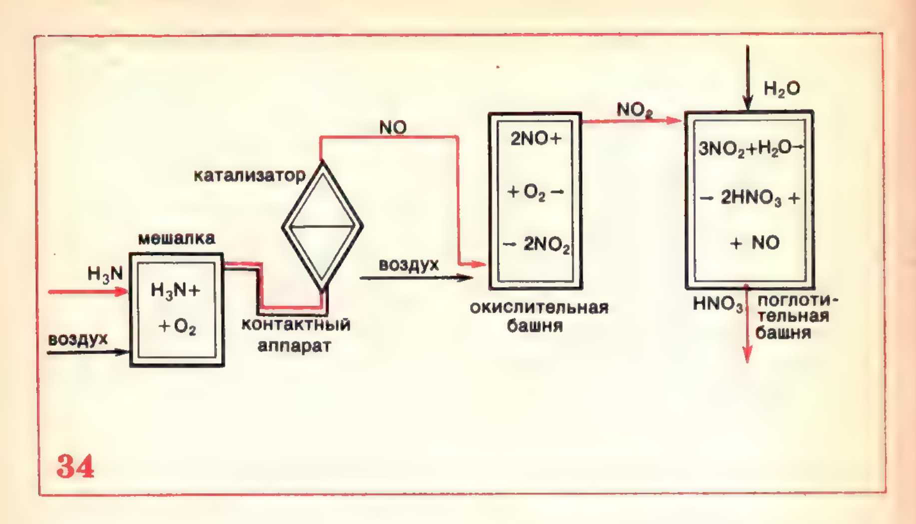
Окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV) происходит при обычной температуре:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + 113 \text{ кДж}$$

Оксид азота (IV) при взаимодействии с кислородом и водой превращается в азотную кислоту:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4HNO_3 + 78{,}6 \text{ кДж}$$

Особенности технологического процесса: получение азотной кислоты 34 — производство непрерывное, воздушноаммиачная



34

смесь поступает в контактный аппарат, где происходит окисление аммиака. Необходимая температура поддерживается за счет выделяемой теплоты. Газовую смесь, содержащую оксид азота (II), охлаждают в топке котла-утилизатора. Полученную смесь, содержащую оксид азота (IV), направляют в поглотительную башню, где по принципу противотока происходит смешивание воды и газовой смеси с образованием азотной кислоты (концентрация не менее 60%). Более концентрированную азотную кислоту получают добавлением концентрированной серной кислоты в качестве водоотнимающего средства.

Основной продукт: азотная кислота.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВА

Коксование угля. **Сырье:** коксующиеся угли.

Вспомогательные материалы: воздух, горючий газ.

Основной химический процесс: нагревание угля без доступа воздуха до 900—1050 °C приводит к его термическому разложению с образованием летучих продуктов (каменноугольная смола, аммиачная вода и коксовый газ) и твердого остатка — кокса.

Особенности технологического процесса: в коксовую печь (35), состоящую из камер, загружают уголь и в каналах отопительных простенков зажигают газ. Коксование угля — периодический процесс, однако при объединении коксовых печей в батареи загрузка угля и выгрузка кокса происходят непрерывно.

Основные продукты: кокс и коксовый газ.

Побочные продукты: аммиак, бензол, фенол и др.

Переработка нефти методом ректификации. **Сырье:** нефть.

Особенности технологического процесса: предварительно очищенную нефть подвергают атмосферной (или вакуумной) перегонке на фракции с определенными интервалами температур кипения (36). Перегонку проводят в ректификационных колоннах непрерывного действия.

Продукты: легкий и тяжелый бензин, керосин, газойль, смазочные масла, асфальт.



камеры
отопительные простенки
воздух
регенераторы
I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII
дымовые газы воздух дымовые газы воздух

35

Переработка нефти каталитическим крекингом. **Сырье:** высококипящие нефтяные фракции (керосин, газойль и др.).

Вспомогательные материалы: катализаторы (модифицированные алюмосиликаты).

Основной химический процесс: при температуре 500—600 °C и давлении $5 \cdot 10^5$—$8 \cdot 10^6$ Па молекулы углеводородов расщепляются на более мелкие молекулы, каталитический крекинг сопровождается реакциями ароматизации, изомеризации, алкилирования:

$$C_8H_{18} \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$$



36

продукты горения в котел-утилизатор и электрофильтр

620°C

продукты крекинга 500°C

регенератор

реактор

600°C

на ректификацию

пар

воздух

сырье

37

Особенности технологического процесса: нагретое в теплообменнике сырье поступает в реактор, смешиваясь с катализатором. Пары продуктов крекинга отделяются от катализатора и поступают в ректификационную колонну непрерывного действия 37.

Продукты: смесь более низкокипящих углеводородов (топливо, сырье для нефтехимии).

СИЛИКАТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Получение стекла.

Сырье: кварцевый песок SiO_2, известняк $CaCO_3$ и сода Na_2CO_3.

Основной химический процесс: при расплавлении смеси оксида кремния (IV), карбонатов кальция и натрия при 900 °С происходит образование силикатов:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Избыток оксида кремния (IV) растворяется при 1200—1500 °С в расплавленных силикатах.

Особенности технологического процесса: стекло варят в ванных печах непрерывного действия, расплавление шихты производят сжиганием горючих газов или с помощью электрической энергии. Предварительное подогревание горючих газов осуществляют в регенераторах, используя теплоту продуктов горения.

Основной продукт: стекло. При замене оксидов натрия и кальция на оксиды калия и свинца получают хрусталь.



Производство цемента.

Сырье: глина $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, известняк $CaCO_3$.

Основной химический процесс: спекание при 1200—1300 °C смеси глины с известняком приводит к образованию силикатов и алюминатов кальция:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2\uparrow$$

$$CaO + SiO_2 \xrightarrow{t} CaSiO_3$$

$$3CaO + Al_2O_3 \xrightarrow{t} 3CaO \cdot Al_2O_3$$

При смешивании с водой происходит постепенная гидратация:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

Образующиеся кристаллогидраты нерастворимы в воде.

Особенности технологического процесса: размельченную в воде шихту непрерывно подают во вращающуюся печь и нагревают движущимися противоточно раскаленными топочными газами.

Основной продукт: клинкер. Цемент готовят, смешивая размельченный клинкер с водой.

ПРОИЗВОДСТВО ВАЖНЕЙШИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Производство ацетилена.

Сырье: природный газ.

Основной химический процесс: метан пропускают через вольтову дугу между металлическими электродами (электрокрекинг) при 1500 °C:

$$2CH_4 \rightarrow CH\equiv CH + 3H_2$$

Особенности технологического процесса: природный газ нагревают пламенем электрической дуги в специальных печах (38), пребывание газа в зоне высоких температур должно быть кратковременным, после чего газ быстро охлаждают (закалка).

Основной продукт: ацетилен.

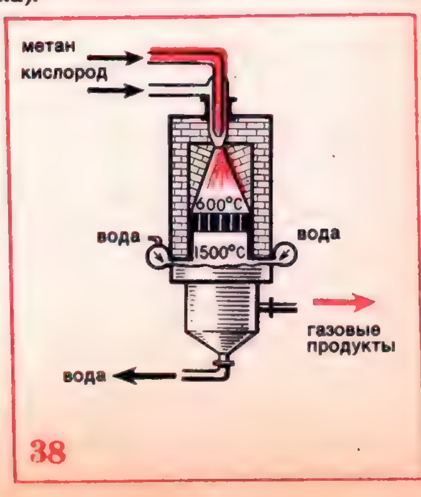
Побочные продукты: водород и метан, которые применяют для получения азотоводородной смеси в синтезе аммиака.

Производство метанола (метилового спирта).

Сырье: синтез-газ — смесь оксида углерода (II) с водородом (1 : 2).

Вспомогательные материалы: катализаторы (оксиды хрома (III) и цинка).

Основной химический процесс: синтез-газ при температуре 380—420°C и давлении $25 \cdot 10^6$ Па восстанавливается каталитически до метанола:





$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + Q$$

Особенности технологического процесса: при прохождении газовой смеси через слой катализатора образуется 10—15% метанола, который конденсируют, а непрореагировавшую смесь смешивают со свежей порцией синтез-газа и после нагревания снова направляют в слой катализатора (циркуляция). Общий выход 85%.

Основной продукт: метанол.

Условия проведения синтеза метанола и аммиака при среднем давлении сходны, а сырье (природный газ) общее для обоих процессов. Поэтому чаще всего производства метанола и аммиака объединяют (азотно-туковые заводы).

Производство этанола (этилового спирта).

1) *Метод спиртового брожения.*

Сырье: крахмал, целлюлоза, сахар, фруктовые соки или отработанные щелока целлюлозных производств.

Вспомогательные материалы: дрожжевые ферменты, вода.

Основной химический процесс: сырье превращают сначала в сбраживаемые сахара. Затем сахаросодержащие растворы с добавлением дрожжей сбраживают при температуре 25 °С в бродильных котлах в течение нескольких дней:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Из полученного таким образом раствора отгоняют чистый этанол.

Основной продукт: этанол.

Побочные продукты: дрожжи, оксид углерода (IV), более высокомолекулярные спирты.

2) *Метод гидратации этилена.* **Сырье**: этилен, вода.

Вспомогательные материалы: катализаторы (серная и фосфорная кислоты).

Основной химический процесс: присоединение воды к этилену (гидратация) при 280—300 °С и давлении $7 \cdot 10^6$ — $8 \cdot 10^6$ Па:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3CH_2OH$$

Особенности технологического процесса: выход этилового спирта после прохождения этилена через контактный аппарат с катализатором составляет 5%, поэтому этанол отделяют, а непрореагировавший этилен повторно вводят в контактный аппарат (принцип циркуляции). Нагретые продукты реакции поступают в теплообменник, где охлаждаются и отдают теплоту этилену, поступающему на гидратацию. Этанол из водного раствора выделяют в ректификационной колонне.

Основной продукт: этанол (этиловый спирт).

Производство уксусной кислоты.

Сырье: этанолсодержащие жидкости (вино, забродившие соки), кислород из воздуха.

Вспомогательный материал: ферменты бактерий, способствующих уксуснокислому брожению.

Основной химический процесс: этанол биокаталитически окисляется до уксусной кислоты:



$$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Основной продукт: столовый уксус.

Синтетическую уксусную кислоту для технических целей получают окислением бутана:

$$2CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5O_2 \rightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$$

Сульфитный способ получения целлюлозы.

Сырье: древесина, гидросульфит кальция $Ca(HSO_3)_2$.

Вспомогательный материал: вода.

Основной химический процесс: измельченную древесину с раствором гидросульфита кальция нагревают в автоклавах при температуре 150 °С и давлении $5 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$ Па. Полученную массу отделяют от раствора, очищают, отбеливают и обезвоживают.

Основной продукт: целлюлоза.

Побочный продукт: отработанный сульфитный щелок.

ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Производство полиэтилена низкого давления.

Сырье: этилен (степень чистоты 99,8%).

Вспомогательные материалы: бензин ($t_{кип}$— 75—95 °С) в качестве растворителя, катализаторы $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$, метиловый спирт.

Основной химический процесс: этилен в присутствии катализатора при температуре 60—80 °С и давлении $2 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$ Па полимеризуется:

$$nCH_2{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

Прямой синтез триэтилалюминия осуществляют из алюминия, этилена и водорода в среде готового продукта $Al(C_2H_5)_3$ при 130 °С и $6 \cdot 10^6$ Па:

$$2Al + 3H_2 + 6C_2H_4 \rightarrow 2Al(C_2H_5)_3$$

Особенности технологического процесса: в реактор непрерывно поступает суспензия катализатора в бензине и этилен. Малорастворимый в бензине полимер отфильтровывают, катализатор удаляют отмывкой метиловым спиртом. Бензин и непрореагировавший этилен возвращают после очистки в реактор (принцип циркуляции). Выход продукта 85—98%.

Основной продукт: полиэтилен со средней относительной молекулярной массой 70 000—350 000, степенью кристалличности 80—90%, плотностью 0,94—0,96 г/см^3.

Аналогично полиэтилену низкого давления из пропилена, растворенного в бензине (60—70°С, $6 \cdot 10^5 - 10 \cdot 10^5$ Па) в присутствии 0,3% катализатора ($Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$), получают *изотактический полипропилен*. Благодаря высокой степени кристалличности он превосходит по своим свойствам полиэтилен.

Получение фенолформальдегидной смолы и пластмасс (фенопластов). **Сырье:** фенол, формалин (40-процентный раствор формальдегида в воде).



Вспомогательные материалы: катализаторы — соляная кислота и 20—25-процентный раствор аммиака.

Основной химический процесс: при взаимодействии 7 моль фенола и 8 моль формальдегида в присутствии соляной кислоты получают *термопластичные новолачные смолы* (полимер линейного строения):

$$(n+2)\,C_6H_5OH + (n+1)\,CH_2O \xrightarrow{-H_2O} HOC_6H_4{-}CH_2{-}[C_6H_3(OH){-}CH_2]_n{-}C_6H_4OH$$

При небольшом избытке формальдегида (на 6 моль фенола берут 7 моль формальдегида) с применением в качестве катализатора аммиачной воды поликонденсация протекает с образованием *резольной термореактивной смолы*, способной при нагревании образовывать трехмерную структуру:

Особенности технологического процесса: производство периодическое. Сырье загружают в реактор, снабженный мешалкой и рубашкой для регулирования температуры реакционной смеси. Удаление воды производят в вакууме (для резольной смолы) или при атмосферном давлении (для новолачных смол). Готовую смолу выдавливают из реактора сжатым воздухом 39.

Основные продукты: новолачная смола, резольная смола.

Для получения фенопластов спиртовым раствором (лаком) или водной эмульсией фенолформальдегидной смолы пропитывают ткань, стекловолокно, фанеру или древесные стружки и прессуют при 150—170 °С и $7 \cdot 10^6$—$15 \cdot 10^6$ Па. Таким образом получают соответственно *текстолит, стеклотекстолит, гетинакс, древеснослоистые пластики.* Из смеси резольной смолы с асбестом или графитом в качестве наполнителей получают *фаолит* — материал, обладающий высокой химической стойкостью к действию большинства кислот и органических растворителей.

Композиционные материалы на основе фенолформальдегидных смол впервые были получены еще в начале нашего века и до сих пор не потеряли своего значения; их производство является в настоящее время одним из наиболее многотоннажных.



39

Производство синтетического каучука и резин. Дивинилстирольный каучук. **Сырье:** бутадиен $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, стирол $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$.

Вспомогательные материалы: гидроперекись изопропилбензола $(CH_3)_2C\langle{}^{OOH}_{C_6H_5}$ (инициатор сополимеризации), вода, додецилмеркаптан $C_{12}H_{25}SH$ (регулятор роста цепи).

Основной химический процесс: водная эмульсия бутадиена (70%) и стирола (30%) в присутствии инициатора при 5 °С и $1\cdot10^5$—$2\cdot10^5$ Па сополимеризуется.

Особенности технологического процесса: эмульсионную сополимеризацию проводят в батарее, состоящей из двенадцати последовательно соединенных полимеризаторов (40). Это автоклавы, снабженные мешалками и водяными рубашками для регулирования температуры. Реакционная смесь последовательно перетекает из одного аппарата в другой, степень превращения мономеров в сополимер составляет 60—70%. Процесс непрерывный.

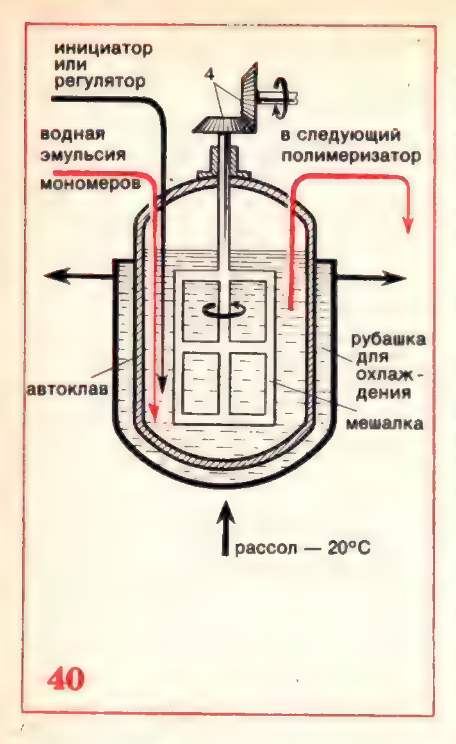
Основной продукт: каучук.

Изопреновый каучук. **Сырье:** 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен).

Вспомогательные материалы: растворитель — изопентан, катализатор — триизобутилалюминий и хлорид титана (IV).

Основной химический процесс: изопрен в растворе изопентана в присутствии катализатора при 30°С полимеризуется (с. 142).





Особенности технологического процесса: в растворитель, содержащий катализатор, вводят изопрен и смесь пропускают через батарею полимеризаторов. Готовый раствор полимера промывают для отделения катализатора и высаживают в горячую воду. Это непрерывный процесс.

Основной продукт: стереорегулярный каучук, содержащий 95—98% *цис*-формы.

Получение резин. **Сырье:** каучук.

Вспомогательные материалы: вулканизаторы (сера), наполнители (сажа, «белая сажа» — коллоидная кремниевая кислота), красители, пластификаторы и другие ингредиенты.

Основной химический процесс: смесь каучука, сажи, серы и других компонентов подвергают термической обработке при 130—160°С, при этом происходит сшивание макромолекул атомами серы (с. 148).

Особенности технологического процесса: получение однородной резиновой смеси осуществляют в специальных аппаратах — *резиносмесителях* тщательным растиранием между валами.

Производство химических волокон.

Получение ацетатного волокна. **Сырье:** целлюлоза.

Вспомогательные материалы: уксусный ангидрид, уксусная кислота, катализатор, вода, ацетон.

Основной химический процесс: целлюлозу ацетилируют уксусным ангидридом в среде уксусной кислоты при температуре 35 °С:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\text{триацетилцеллюлоза}}{[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n} + 3nCH_3COOH$$

Особенности технологического процесса: прядильный раствор получают растворением ацетилцеллюлозы в ацетоне, волокно формуют *сухим способом*, продавливая прядильный раствор через фильеры и удаляя растворитель током теплого воздуха.

Основной продукт: ацетатное волокно.

Получение капрона. **Сырье:** капролактам.

Вспомогательный материал: вода.

Основной химический процесс: поликапролактам получают ступенчатой полимеризацией капролактама в присутствии активатора — воды (1—5%):



$$n\,H_2C\begin{matrix}\diagup CH_2—CH_2—CO \\ \diagdown CH_2—CH_2—NH\end{matrix} \rightarrow (—NH—(CH_2)_5—CO—)_n$$

Особенности технологического производства: непрерывную полимеризацию ведут при атмосферном давлении за 18—24 ч в вертикальном реакторе. Реакционная смесь медленно опускается, затем поступает в камеру, где удаляются низкомолекулярные фракции, а расплавленный полимер отправляют на формование волокна в прядильные машины.

Основной продукт: капрон.

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Охрана природы в СССР является важной государственной задачей, возведенной в закон. В статье 18 Конституции СССР говорится: «В интересах настоящего и будущих поколений в СССР принимаются необходимые меры для охраны и научно обоснованного, рационального использования земли и ее недр, водных ресурсов, растительного и животного мира, для сохранения в чистоте воздуха и воды, обеспечения воспроизводства природных богатств и улучшения окружающей человека среды»[1].

XXVI съезд КПСС утвердил на одиннадцатую и двенадцатую пятилетки вплоть до 1990 г. основные мероприятия по охране окружающей среды, предусматривающие: 1) комплексное использование сырья и создание безотходной технологии; 2) создание систем оборотного и повторного использования воды, включая внедрение на промышленных предприятиях бессточных систем водоиспользования; 3) создание высокоэффективных очистных сооружений[2].

Характеристикой качества газообразных отходов и промышленных сточных вод является *предельно допустимая концентрация (ПДК)*, определяющая количество загрязняющих примесей в миллиграммах на 1 м^3 воздуха или 1 л воды и не вызывающая заболеваний или отклонений в состоянии здоровья работающих на химических предприятиях или живущих в близлежащей местности. ПДК различают по длительности воздействия на окружающих: восьмичасовое воздействие на работающих в течение всего рабочего стажа — ПДК рабочей зоны (ПДК$_{р.з}$), среднесуточное и максимально разовое воздействия на окружающих (ПДК$_{с.с}$ и ПДК$_{м.р}$) и др. Капитальные затраты на очистные сооружения в зависимости от природы и концентрации загрязнений составляют от 2 до 60% всех затрат на сооружение объекта. Методы обезвреживания газовых выбросов и сточных вод чрезвычайно многообразны, и их выбор определяется степенью загрязненности.

В настоящее время большое значение приобретает биохимический способ очистки сточных вод.

---

[1] Конституция (Основной Закон) Союза Советских Социалистических Республик. М., 1977, с. 11.

[2] См.: Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981, с. 183—184.



Таблица 38. Обезвреживание газообразных отходов

Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/м³			Способ очистки	Степень очистки, %
	$ПДК_{р.з}$	$ПДК_{м.р}$	$ПДК_{с.с}$		
Азота (IV) оксид	5	0,85	0,85	Абсорбция 75—90%-ной серной кислотой в пенных аппаратах	80
				Каталитическое окисление	95
				Адсорбция на угле	99
Азотная кислота	25	0,1	0,1	Центрифугирование	90
Апатит	5	—	—	Абсорбция в пенных аппаратах	98,5
Ацетон	200	0,35	0,35	Каталитическое окисление на медно-хромовом катализаторе	80—100
Бензол	5	1,5	0,8	Каталитическое окисление	85—100
Метиловый спирт	5	—	—	» »	100
Серная кислота	1	0,3	0,1	Центрифугирование	95
Сероводород	10	0,008	0,008	Абсорбция раствором моноэтаноламина	99,5
Серы (IV) оксид	10	0,5	0,05	Адсорбция гидроксидами щелочных металлов	80
Суперфосфат	2,5	—	—	Центрифугирование	85—95
Углерода (IV) оксид	30	—	—	Абсорбция водой в скруббере	99
Углерода (II) оксид	20	3	1	Абсорбция медно-аммиачным ацетон-карбонатным раствором	99,9
				Отмывка жидким азотом (вымораживание)	99,9
Уголь	2	—	—	Фильтрование через бумажный фильтр	96
Фенол	5	0,01	0,01	Каталитическое окисление	100
Формальдегид	1	0,035	0,012	Абсорбция 30%-ным раствором уротропина	70
Цемент	6	—	—	Улавливание в инерционном пылеуловителе	90

Таблица 39. Обезвреживание сточных вод

Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/л	Способ очистки	Степень очистки, %
Ароматические органические соединения	—	Абсорбция на угольных фильтрах	
Ацетон	0,1	Биохимическое окисление	



Обезвреживаемый продукт	Предельно допустимая концентрация (ПДК), мг/л	Способ очистки	Степень очистки, %
Грубодисперсные примеси	10—15	Отстаивание	70
Железа (III) гидроксид	10	Фильтрование через слой вспомогательных материалов	99
Железа (II) соли	0,5	Хлорирование	99
Марганца (II) соли	1	«	99,9
Масла	0,3	Отстаивание	65—95
Минеральные соли ($NaCl$, K_2SO_4 и др.)	1000	Сорбция на анионитах	99,9
Нефть	0,1	Фильтрование через песок	50—90
		Улавливание в нефтеловушках	99,9
		Биохимическое окисление	53
Сероводород		Отдувка воздухом из воды	80
Фенол	0,001	Экстракция	
		Озонирование	
		Биохимическое окисление	
Формальдегид	0,5	« «	100

ХИМИЧЕСКИЕ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Химические специальности чрезвычайно разнообразны. Чтобы овладеть химической профессией, необходимо пройти специальную подготовку. Например, одно рабочее место аппаратчика контактирования в производстве серной кислоты оснащено 19 регистрирующими приборами, 16 устройствами автоматического регулирования. Замер температуры газов при помощи термопар проводится в 234 точках, для анализа газов применяется 4 газоанализатора. Регулирование процесса проводится при помощи 55 газовых задвижек с ручным и механическим приводом.

Квалифицированных рабочих химической промышленности готовят в *училищах профессионально-технического образования*. В средние профессионально-технические училища могут поступить юноши и девушки, окончившие восьмилетнюю общеобразовательную школу. За три года обучения они получают не только химическую профессию, но и среднее образование. В эти училища принимается и молодежь, имеющая среднее образование, химическую специальность они приобретают за 1—1,5 года обучения. Большинство профессионально-технических училищ организовано на базе крупных промышленных предприятий, например: в Москве ПТУ № 94 — на базе Московского нефтеперерабатывающего завода, ПТУ № 127 — на базе Московского шинного завода и завода «Каучук», ПТУ № 143 — на базе научно-производственного объединения «Пластик» и т. д.

Существует более 80 наименований рабочих профессий химических производств. Основное место среди них занимает *аппаратчик*, обслуживающий тот или иной технологический процесс. Каж-

дый из них должен знать: 1) технологическую схему производства, продукт, устройство, принцип работы и правила эксплуатации основного оборудования, контрольно-измерительных приборов; 2) физико-химические и технологические свойства сырья, полуфабрикатов, продуктов, а также топлива, смазочных и других вспомогательных материалов; 3) физико-химические основы и сущность технологического процесса на обслуживаемом участке, нормальный технологический режим и правила регулирования процесса; 4) методику анализов, необходимых для контроля данного процесса.

Основное содержание работы аппаратчика — это контроль и регулирование технологических процессов при помощи пультов управления или вручную, когда аппаратура автоматического управления выходит из строя. Процессы, совершающиеся в аппаратах, очень чувствительны к колебаниям температуры, давлению, силе тока, реакции среды. Аппаратчик сам не производит ни загрузки, ни выгрузки, ни транспортировки реакционной массы. Бо́льшую часть дня он наблюдает за показаниями контрольно-измерительных приборов. Если процесс идет нормально, то работа ограничивается просто наблюдением и фиксацией показателей в протоколах производства. Когда же показания приборов свидетельствуют об отклонениях, то в зависимости от правил, предусмотренных распорядком производства, аппаратчик или непосредственно сам принимает меры по исправлению нарушений, или одновременно с выявлением причин нарушения привлекает мастера цеха к нормализации процесса (производится регулировка, переход на ручное управление и отдаются соответствующие распоряжения персоналу, обслуживающему аппараты, и т. д.). *Управление технологическим процессом* — это активный, целенаправленный психологический процесс, требующий большого напряжения от рабочего. Необходимы устойчивое и распределенное внимание, быстрая реакция, эмоциональная устойчивость, наблюдательность, способность сохранять в памяти многочисленные данные, готовность быстро и правильно оценить любую производственную обстановку и немедленно приступить к выполнению действия в случае неожиданного возникновения аварийного сигнала. Поэтому операторы крупнейших аппаратов по синтезу аммиака проходят психологическую подготовку по программе космонавтов.

Среднее специальное химическое образование учащиеся могут получить в средних специальных учебных заведениях на базе восьми классов (продолжительность обучения, как правило, 3 года 8 месяцев) и на базе десяти классов (продолжительность обучения — 2 года 8 месяцев). Приобретаемые квалификации по специальностям: *техник-механик* (химическое, компрессорное и холодильное машиностроение, оборудование химических и нефтеперерабатывающих заводов, оборудование коксохимических заводов); *техник-электромеханик* (эксплуатация автоматических устройств химических производств); *техник-технолог* (химическая технология нефти и газа, технология коксохимического производства, технология стекла и изделий из него, технология электрохимических производств, технология электродов и электроугольных производств, электрохимические покрытия, технология огнеупорных материалов, технология органического синтеза, технология органических красителей и промежуточных продуктов, парфюмерно-синтетическое производство,



химическая технология синтетических смол и пластических масс, технология лаков и красок, технология резин, технология синтетического каучука, технология химических реактивов и особо чистых веществ, технология химических волокон, технология неорганических веществ и минеральных удобрений и др.); *техник-химик* (аналитическая химия, нефтепромысловая химия); *техник-плановик* (планирование на предприятиях химической промышленности). Срок обучения этим специальностям после VIII класса — 2 года 11 месяцев, после X класса — 1 год 10 месяцев.

Специалисты со средним техническим образованием, особенно в сфере производства, обязаны глубоко разбираться не только в работе отдельных аппаратов, но и в особенностях всего технологического процесса, четко представлять взаимосвязь аппаратов, знать технологию установки или цеха. Они обязаны обеспечивать нормальный ритм работы какого-либо производственного участка, не допускать аварийных ситуаций.

Высшее химическое образование можно получить, окончив высшее учебное заведение (химико-технологический институт, химический факультет университета или педагогического института). Высшее химическое образование может получить любой человек, имеющий среднее образование и успешно выдержавший приемные конкурсные экзамены. Срок обучения для приобретения химической специальности в большинстве высших учебных заведений составляет 5 лет. Окончившим высшее учебное заведение присваиваются следующие квалификации: *инженер-промтеплоэнергетик* (промышленная теплоэнергетика); *инженер-механик* (машины и аппараты химических производств); *инженер по автоматизации химико-технологических процессов* (автоматизация и комплексная механизация химико-технологических процессов); *инженер-химик-технолог* (химическая технология переработки нефти и газа, химическая технология твердого топлива, технология неорганических веществ, химическая технология редких и рассеянных элементов, технология электрохимических производств, химическая технология вяжущих материалов, технология основного органического и нефтехимического синтеза, химическая технология органических красителей и промежуточных продуктов, химическая технология биологически активных соединений, химическая технология пластических масс, химическая технология лаков, красок и лакокрасочных покрытий, технология резин, технология кинофотоматериалов, химическая технология электровакуумных материалов, технология изотопов и особо чистых веществ, радиационная химия, технология переработки пластических масс, химическая технология керамики и огнеупоров, химическая технология стекла и ситаллов, технология электротермических производств, технология химических волокон, основные процессы химических производств и химическая кибернетика, основные процессы и аппараты химической технологии, кибернетика химической промышленности и др.); *инженер-экономист* (экономика и организация химической промышленности); *инженер-экономист по организации управления* (организация управления производством в химической промышленности); *химик* (неорганическая, аналитическая и органическая химия, физическая химия, химия высокомолекулярных соединений, радиохимия, химия природных соединений, химия твердого тела и полупроводников и др.).



Квалификацию *химика* или часто *химика-исследователя* присваивают окончившим химические факультеты университетов (с правом преподавания в высших и средних учебных заведениях).

Педагогическим профессиям химического профиля присвоены следующие квалификации: *учитель химии* (по специальности химия); *учитель химии и биологии* (по специальности химия с дополнительной специальностью биология); *учитель химии на иностранном языке* (по специальности химия для школ с иностранным языком обучения).

Уже из одного перечня видно, как разнообразна специализация химических профессий. Одной из важнейших и ведущих профессий является профессия инженера-химика-технолога. *Инженер-химик-технолог* — это уже руководитель производства. Он должен глубоко и всесторонне разбираться не только в химии и технологии руководимого им участка, но и видеть перспективу, постоянно совершенствовать и модернизировать процесс.

Чрезвычайно интересна профессия *химика-исследователя*, предназначенная для работы в лабораториях научно-исследовательских учреждений химического профиля, а также в научно-исследовательских институтах и заводских лабораториях, в которых решаются физические, биологические, медицинские, сельскохозяйственные, технические и другие проблемы.

Таким образом, мир химических специальностей чрезвычайно разнообразен. Приобрести опыт и высокую квалификацию можно постепенно, овладевая мастерством от аппаратчика и химика-лаборанта до инженера-технолога и химика-исследователя.

Для специалистов, склонных к научной работе, существует *аспирантура* — основная форма подготовки научных и научно-педагогических кадров при вузах и научно-исследовательских институтах. Срок обучения в аспирантуре с отрывом от производства — 3 года, без отрыва от производства — 4 года. Окончившим ее и защитившим диссертацию присуждается *ученая степень кандидата химических или технических наук* (для большинства специальностей). Диссертация на звание кандидата химических наук является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи, имеющее существенное значение для химии или химической технологии.

Высшей номенклатурой химических специальностей научных работников является *ученая степень доктора химических наук*, присваеваемая лицам, защитившим докторскую диссертацию. В диссертации на звание доктора химических наук сформулировано новое научное направление в определенной области химии или решена крупная научная проблема, имеющая важное народнохозяйственное значение.

Желающим более подробно и конкретно ознакомиться с химическими специальностями и соответствующими учебными заведениями можно рекомендовать справочную литературу (с. 229).

Рекомендации первой помощи при химических отравлениях

Вещества, вызывающие отравления	Противоядие
Газообразные вещества	
Пары кислот соляной и серной (при нагревании выше 200°C)	Свежий воздух, покой
Оксиды азота	Покой. Вдыхание кислорода
Аммиак	Чистый воздух, покой. При потере сознания – искусственное дыхание
Бензола пары	Свежий воздух (избегать охлаждения), покой. Вдыхание кислорода
Иода пары	Вдыхать водяные пары с примесью аммиака, глаза промыть 1%-ным раствором тиосульфата натрия
Оксид серы (IV)	Промывание носа и полоскание полости рта 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Покой
Сероводород	Чистый воздух, в тяжелых случаях — искусственное дыхание, кислород
Хлор	Покой, даже при умеренном отравлении вдыхание кислорода
Оксид углерода (II), ацетилен	Свежий воздух. Не допускать охлаждения тела. Если дыхание слабое или прерывистое, дать вдыхать кислород. Если дыхание остановилось, делать искусственное дыхание в сочетании с кислородом. Покой
Жидкие и твердые вещества	
Альдегиды	Выпить стакан 0,2%-ного раствора аммиака, а через несколько минут — стакан молока
Аммиака раствор	Пить очень слабый раствор уксусной кислоты или лимонный сок. Вызвать рвоту. Дать растительное масло или яичный белок
Бария растворимые соли	Вызвать рвоту. Дать слабительное (сульфат магния или сульфат натрия)
Бензол	При отравлении через пищевод вызвать рвоту. Дать слабительное, сделать искусственное дыхание и дать вдыхать кислород. Дать кофе
Иод	Вызвать рвоту. Дать 1%-ный раствор тиосульфата натрия, крахмальный клейстер, молоко
Минеральные кислоты	При отравлении через пищевод полоскать рот водой и 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Дать молоко и взвесь оксида магния (10 г оксида магния в 150 мл воды), или известковую воду и растительное масло, или жидкое мучное тесто
Марганцевой кислоты соли (перманганаты)	Дать воды. Вызвать рвоту

Наркотические вещества (диэтиловый эфир, спирты)	Дать или 0,03 г фенамина или 0,1 г коразола, или 30 капель кордиамина, или 0,5 г бромистой камфоры. После этого дать крепкий чай или кофе. При необходимости делать искусственное дыхание и давать вдыхать кислород
Нитросоединения	Вызвать рвоту. Дать слабительное. Совершенно недопустимо давать спирт, жиры или растительное масло
Цинка соединения	Вызвать рвоту. Дать сырое яйцо в молоке

ЛИТЕРАТУРА

I

1. Бусев А. И., Ефимов И. П. Определения, понятия, термины в химии. М., 1981.
2. Популярная библиотека химических элементов /Под ред. И. В. Петрянова-Соколова. М., 1977.
3. Манолов К. Великие химики. М., 1976.
4. Глинка Н. Л. Общая химия. Л., 1980.
5. Слейбо У., Персонос Т. Общая химия. М., 1979.
6. Третьяков Ю. Д., Метлин Ю. Г. Основы общей химии. М., 1980.
7. Воскресенский П. И. и др. Справочник по химии. Пособие для учащихся. М., 1978.

II

1. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. М., 1975.
2. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1970.
3. Энциклопедия школьника. Неорганическая химия /Под ред. И. П. Алимарина. М., 1975.

III

1. Потапов В. М., Чертков И. Н. Строение и свойства органических веществ. М., 1984.
2. Потапов В. М., Чертков И. Н. Проверь свои знания по органической химии. М., 1979.

IV

1. Материалы XXVI съезда КПСС. М., 1981.
2. Эпштейн Д. А. Химия в промышленности. М., 1983.
3. Сударкина А. А., Евсеева И. И., Орлова А. Н. Химия в сельском хозяйстве. М., 1981.
4. Никитин Д. П., Новиков Ю. В. Окружающая среда и человек. М., 1980.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Б

В

---

[1] Если после тире стоит запятая, то это означает, что далее идет не продолжение расшифровки термина, а конкретный пример:

Нуклеофилы
анионы
—, гидрид-ион

Г

Л

М

Н

О

П

Р

С

Т

У

Ф

Х

Ц

Ч

Ш

Щ

Э

Я

Юрий Дмитриевич Третьяков
Владимир Иванович Дайнеко
Ирина Васильевна Казимирчик
Ярослав Аркадьевич Кеслер
Николай Николаевич Олейников

ХИМИЯ. СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *Л. И. Соколова*
Художник *Е. В. Никитин*
Художественный редактор *Л. Г. Бакушева*
Технический редактор *Г. Е. Петровская*
Корректоры *Л. А. Ежова, М. Ю. Сергеева*

ИБ № 7469

Сдано в набор 21.03.83. Подписано к печати 17.02.84. Формат $60\times90^1/_{16}$. Бум. офсетная № 2. Гарнит. школьная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15+0,25 форз. Усл. кр.-отт. 32,19. Уч.-изд. л. 17,22+0,35 форз. Тираж 582 000 экз. Заказ 627. Цена 70 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

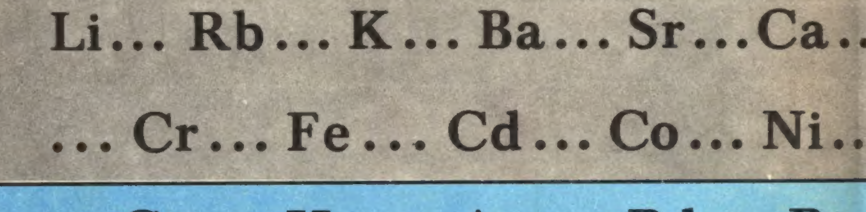
Смоленский полиграфкомбинат Росглавполиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Смоленск-20, ул. Смольянинова, 1.

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОС

Р–растворяется; Н–не растворяется; М–мало растворя

Анионы	H^{+}	Li^{+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr
OH^{-}		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н
Cl^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р
PO_4^{3-}	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	—	—
SiO_3^{2-}	Н	Р	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	—
NO_3^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH_3COO^{-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р

РЯД НАПРЯЖЕН



Li… Rb… K… Ba… Sr…Ca…

… Cr… Fe… Cd… Co… Ni…

…Cu… Hg… Ag… Pd… Pt…

СНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

ряется; — не существует или в водной среде разлагается

Катионы												
r^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ag^{+}	Hg^{+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}
Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р
Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М	—
—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	—	—
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Н	Р	Р
Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—
—	Н	Н	—	—	Н	Н	—	—	—	Н	—	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

НИЙ МЕТАЛЛОВ

… Na … Mg … Al … Mn … Zn …

… Sn … Pb … H … Sb … Bi …

… Au

70 к.

